

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

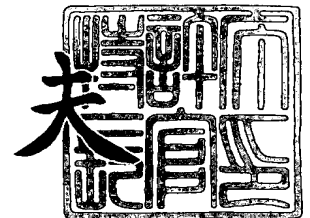
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 3 3 1 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 2 3 3 1 1]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04780

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 御船 博幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西元 勝一

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】**【識別番号】** 100099025**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福田 浩志**【電話番号】** 03-3357-5171**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006839**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9800120**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤、および熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 41モル%以上100モル%以下の沃化銀を含有し、粒子内部にカルコゲン増感もしくは金増感の少なくとも一つが施されていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 2】 カルコゲン増感と金増感が施されていることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 3】 支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀が請求項 1 または請求項 2 に記載のハロゲン化銀であることを特徴とする熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は沃化銀含量の高いハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。特に、制御された化学増感により感度が改良された高沃化銀からなるハロゲン化銀乳剤に関する。さらに新しい化学増感法により性能が改善された高沃化銀乳剤を用いた熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、ハロゲン化銀写真感光材料における、高感度、良好な保存性、現像進行性、階調、粒状や鮮鋭度などを改善する要望はますます強くなっている。ハロゲン化銀乳剤は通常、所望の感度、階調、などを得るために、各種の化学物質を用いて化学増感を施される。具体的方法としては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感などのカルコゲン増感や、金などの貴金属を用いた貴金属増感や、還元剤や還元性雰囲気を用いた還元増感があり、これらを単独または組み合わせて用いる。沃化銀含量が40%以下と少ない沃臭化銀乳剤や塩化銀乳剤で数多くの化学増感が報告されているのとは大きく異なり、沃化銀含量が41%以上100%以下

の高沃化銀写真乳剤の有効な化学増感についての具体的な従来知見は極めて乏しい。

【0003】

例えば、非特許文献1には、沃化銀乳剤の粒子形成が終了した後に、チオ硫酸ナトリウムを用いて硫黄増感を実施することが開示されている。また、非特許文献2では臭化銀乳剤粒子で粒子内部に金硫黄増感を実施し潜像が粒子内部に形成されるいわゆる内部潜像型粒子ができることが開示されている。ところが、沃化銀含量が41モル%以上100%以下の高沃化銀乳剤においては、粒子内部にカルコゲン増感や金増感を施した際の得失や知見は皆無であった。

【0004】

本発明の実施例で開示するように、高沃化銀乳剤やそれを用いた熱現像感光材料においては高沃化銀粒子の内部にカルコゲン増感や金増感を施しても、表面感度が実質的に顕著に増感することが分かり、これは従来知見からはとても予測できない結果であった。

【0005】

一方、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作成するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

【0006】

ドライ画像記録材料として熱画像形成システムが、知られている（例えば、特許文献 1、2、および非特許文献 3 参照。）。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば 80℃ 以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される（例えば、特許文献 3、4 参照。）。そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャー FM-DP L が発売された。

【0007】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化が大きな問題であった。このプリントアウトを改良する手段として有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したヨウ化銀を利用する方法が開示されている（例えば、特許文献 5、6 参照。）。しかしながらここで開示されたような有機銀塩をヨードでコンバージョンする方法では十分な感度を得ることが出来ず現実のシステムを組むことは困難であった。その他ヨウ化銀を利用した感材としてはいくつかの特許文献に記載があるが（例えば、特許文献 7～11 参照。）、いずれも十分な感度・かぶりレベルを達成できておらず、レーザー露光感材としての実用に耐えるものではなかった。

【0008】

ヨウ化銀写真乳剤の感度を増加させる手段としては、技術文献上、亜硝酸ナトリウム、ピロガロール、ハイドロキノンなどのハロゲン受容体や硝酸銀水溶液への浸漬や、pAg 7.5 で硫黄増感することなどにより、増感することが知られていた（例えば、非特許文献 4～6 参照。）。しかし、実施例に示した様にこれらのハロゲン受容体の増感効果は、本発明が対象とする熱現像感光材料においてはその効果は非常に小さく極めて不十分であった。そのために、高ヨウ化銀を用

いた熱現像感光材料において大幅に感度が増加できる技術の開発が熱望されてきた。

【0 0 0 9】

液体現像処理のハロゲン化銀感光材料では、1 光子で2 電子を発生させる化合物を用いて増感する方法が知られている（例えば、特許文献1 2 ～1 5 参照。）。

【0 0 1 0】

しかしながら、液体現像処理のハロゲン化銀感光材料は、ハロゲン化銀を一般には液体処理液中に含まれている現像薬（還元剤）で還元して銀像を形成するか、あるいは副生する現像薬の酸化体を利用してカラー画像を形成するものであり、基本反応はハロゲン化銀の現像薬による還元である。一方、熱現像感光材料においては、ハロゲン化銀は露光によって潜像を形成するだけであって、ハロゲン化銀自体は還元剤によっては還元されず、還元されるのは非感光性有機銀塩より供給される銀イオンである。還元剤も液体現像処理の場合は、ヒドロキノンやp-フェニレンジアミン類などのイオン性還元剤であるのに対して、熱現像感光材料の場合は、一般にはラジカル反応剤として知られているヒンダードフェノール誘導体である。

【0 0 1 1】

このように、液体現像処理感光材料と熱現像感光材料では、現像反応（還元反応）の機構は全く異なり、用いられる化合物も全く系統を異にする。従って、液体現像処理で有効であった化合物が、そのまま熱現像感光材料に有効であるとはとても言えない。前述の米国特許群に記載の化合物についても、熱現像感光材料に適用することで、同じ効果が得られるのか、あるいは全く別の効果が期待できるのか、全く予想できない。ましてや高ヨウ化銀乳剤を用いた熱現像感光材料に適用することも全く想起できず、その効果を推測することも不可能であった。

【0 0 1 2】

【特許文献1】

米国特許3 1 5 2 9 0 4 号公報

【特許文献2】

米国特許 3 4 5 7 0 7 5 号公報

【特許文献 3】

米国特許 2 9 1 0 3 7 7 号公報

【特許文献 4】

特公昭 4 3 - 4 9 2 4 号公報

【特許文献 5】

U 米国特許第 6 1 4 3 4 8 8 号公報

【特許文献 6】

欧州特許第 0 9 2 2 9 9 5 号公報

【特許文献 7】

WO 9 7 - 4 8 0 1 4 号公報

【特許文献 8】

WO 9 7 - 4 8 0 1 5 号公報

【特許文献 9】

米国特許第 6 1 6 5 7 0 5 号公報

【特許文献 10】

特開平 8 - 1 9 7 3 4 5 号公報

【特許文献 11】

特許第 2 7 8 5 1 2 9 号公報

【特許文献 12】

米国特許第 5 7 4 7 2 3 5 号公報

【特許文献 13】

米国特許第 5 7 4 7 2 3 6 号公報

【特許文献 14】

米国特許第 6 0 5 4 2 6 0 号公報

【特許文献 15】

米国特許第 5 9 9 4 0 5 1 号公報

【非特許文献 1】

R.L. ジェンキンス (Jenkins) と G.C. ファーネル (Farnell) 著、ジャーナル オ

ブ フォトグラフィック サイエンス誌、28 巻、163 頁（1980 年発行）

【非特許文献 2】

G. ユンカー(Junker)、E. クライン(Klein)と E. モイザー(Moisar) 著、ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス誌、22 巻、174 頁（1974 年発行）

【非特許文献 3】

D.H. クロスターベール(Klosterboer) 著、「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第 8 版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp) 編集、第 9 章、第 279 頁、1989 年)

【非特許文献 4】

P.B. ギルマン、フォトグラフィック サイエンス アンド エンジニアリング、18 巻(5)、475 頁（1974 年発行）

【非特許文献 5】

W.L. ガードナー、フォトグラフィック サイエンス アンド エンジニアリング、18 巻(5)、475 頁（1974 年発行）

【非特許文献 6】

T.H. ジェームス、フォトグラフィック サイエンス アンド エンジニアリング、5 巻、216 頁（1961 年発行）

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高感度の高沃化銀銀写真乳剤を提供することである。本発明の目的の第 2 は、高感度で低かぶりの優れた熱現像感光材料を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、下記の本発明のハロゲン化銀写真乳剤、および熱現像感光材料によって達成された。

(1) 41モル%以上100モル%以下の沃化銀を含有し、粒子内部にカルコゲン増感もしくは金増感の少なくとも一つが施されていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(2) カルコゲン増感と金増感が施されていることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(3) 前記カルコゲン増感が、硫黄増感、セレン増感、およびテルル増感の少なくとも一つで、特にテルル増感であることを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(4) 支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀が(1)～(3)のいずれかに記載のハロゲン化銀であることを特徴とする熱現像感光材料。

(5) 前記カルコゲン増感と金増感が粒子形成中に施されていることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(6) 還元増感が併用されていることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(7) 前記感光性ハロゲン化銀が、80モル%以上100モル%以下の沃化銀を含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(8) 前記感光性ハロゲン化銀が、1モル%以上10モル%以下の臭化銀または塩化銀を含有することを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(9) 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが10nm～45nmであることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(10) 前記感光性ハロゲン化銀がアスペクト比2以上の平板粒子であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(11) 前記感光性ハロゲン化銀が、更に粒子形成終了後にカルコゲン増感も

しくは、金増感が施された(1)～(10)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(12) 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、エピタキシャル形成された部分を持ち、好ましくはそれが臭化銀、塩化銀を含む(1)～(11)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(13) 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、転位線や格子欠陥を含む(1)～(12)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(14) 前記感光性ハロゲン化銀乳剤が、増感色素、好ましくはシアニン色素やメロシアニン色素を含有する(1)～(13)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(15) 前記感光性ハロゲン化銀乳剤が、吸着基と還元基を持つ化合物や1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子ないしそれ以上の電子を放出しうる化合物を含む(1)～(14)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(16) レーザー光で露光されることを特徴とする(1)～(15)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(17) 前記レーザー光のピーク波長が600nm以上900nm以下であることを特徴とする(16)に記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

(18) 前記レーザー光のピーク波長が300nm以上500nm以下であることを特徴とする(16)に記載のハロゲン化銀写真乳剤または熱現像感光材料。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. ハロゲン化銀乳剤

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀写真乳剤は、沃化銀含有率が41モル%以上100モル%以下と高い組成の高沃化銀乳剤である。この高沃化銀乳剤の粒子内部にカルコゲン増感もしくは金増感の少なくとも一つを施すことにより本発明を達成できる。

【0016】

本発明に用いられるカルコゲン増感としては、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感が挙げられる。

【0017】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-（4-メチル-2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソーオキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、レンチオニン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

【0018】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-4203号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

【0019】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチ

ルートリメチルセレノ尿素)、セレノアミド類(例えば、セレノアミド、N, N-ジエチルフェニルセレノアミド)、フォスフィンセレニド類(例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニル-トリフェニルフォスフィンセレニド)、セレノフォスフェート類(例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート)、セレノケトン類(例えば、セレノベンゾフェノン)、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

【0020】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

【0021】

具体的には、フォスフィンテルリド類(例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ-ジフェニルフォスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル(ジ)テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段

落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式 (II) , (III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

【 0 0 2 2 】

特に本発明のカルコゲン増感においてはセレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。また2種類以上を組み合わせてもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明の金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。またP. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

【 0 0 2 4 】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることがとくに好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントルル増感、金硫黄セレントルル増感である。

【 0 0 2 5 】

本発明においては、カルコゲン増感や金増感ハロゲン化銀粒子の粒子内部に施されていることを特徴とする。本発明において、粒子内部にカルコゲン増感や金増感を施すには、これらの増感剤を添加する工程を粒子形成が終了する前に行うのが好ましい。を粒子形成が終了する前であればいかなる時期でも可能であり

、粒子形成開始前にこれらの増感剤を添加しておいてもよい。またハロゲン化銀の粒子形成終了後に更に追加でカルコゲン増感や金増感を施すこともできる。

【0026】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-3} モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあり、粒子形成時の pAg（例えば 2.5～12）、pH（例えば 2～11）、温度（例えば 15～95℃）で任意に対応することができる。

【0027】

また本発明の高沃化銀は、更に還元増感を施すこともできる。

本発明における還元増感は、高沃化銀乳剤粒子の粒子形成時でも粒子形成終了後でも施すことができる。還元増感においては、P. Grafkinds 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987 年、第 5 版)、Research Disclosure 誌 307 巻 307105 号などに記載されている還元性化合物を用いることができる。具体的には、ボラン化合物（例えばジメチルアミンボラン）、アミノイミノメタンスルフィン酸、レダクトン類（例えばアスコルビン酸）、塩化第一スズ、、ヒドラジン化合物（例えば、ヒドラジン、p-トリルヒドラジン）、シラン化合物、ポリアミン化合物（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン）、アルデヒド化合物、亜硫酸塩、水素ガス、特願平 7-78685 号に記載の化合物等を用いることができる。また、高 pH（8 以上好ましくは 9 以上）または銀イオン過剰（いわゆる銀熟成で例えば pAg 4 以下）の雰囲気中で熟成することにより還元増感することができる。

【0028】

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安として

はハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モルである。

【0029】

本発明のカルコゲン増感や金増感および還元増感においては、遷移金属イオン（周期律第 3 族から 12 族）の共存下で施すこともできる。遷移金属イオンとしては周期律第 3 族から 12 族、特に第 6 族から 12 族の金属であり、Cr, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Au, Cd, Hg などが挙げられる。遷移金属イオンの添加量も任意に選択できるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-6} ～ 10^{-2} モルである。

【0030】

また本発明において還元増感中心の生成を制御するために、チオスルホン酸塩化合物、ジスフィド化合物、無機ないし有機ハロゲン化合物などの銀核を酸化しうる化合物を適宜併用するのも好ましい。

【0031】

以下に本発明の高感化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料について説明する。

【0032】

2. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方向上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。また、好ましくは画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

これらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

【0033】

2-1. 感光性ハロゲン化銀

1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が 41 モル%以上、100 モル%以下と高い組成のものであることが重要である。残りは、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や燐酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが

、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

【0034】

さらに、ヨウ化銀含有率が80モル%以上100モル%以下であると好ましく、特に85モル%以上100モル%以下、ないし90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

【0035】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0036】

2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

【0037】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて

十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上70 nm以下であり、さらに5 nm以上55 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは10 nm以上45 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均をいう。

【0038】

また、本発明においてはアスペクト比が2以上の平板状の高沃化銀粒子を用いることもできる。この場合、粒子サイズは例えば球相当直径として0.1 μ m以上5 μ m以下の任意の範囲が選択できる。

【0039】

3) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、任意の範囲が選択できるが、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.5モル%以上15モル%以下、好ましくは0.5モル%以上12モル%以下、10モル%以下であることがさらに好ましい。1モル%以上9モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは1モル%以上7モル%以下である。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

【0040】

4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

【0041】

5) 粒子形状

本発明におけるハロゲン化銀粒子の形状としては、立方体、八面体、十二面体、十四面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に十二面体、十四面体が好ましい。ここでいう十二面体粒子とは、 (001) 、 $\{1(-1)0\}$ 、 $\{101\}$ 面を有する粒子で、十四面体粒子とは、 (001) 、 $\{100\}$ 、 $\{101\}$ 面を有する粒子である。ここで $\{100\}$ は、 (100) 面と等価な面指数を持つ結晶面群を表す。

【0042】

本発明の沃化銀は任意の β 相および γ 相含有率を取ることができる。上記の β 相とは六方晶系のウルツァイト構造を有する高沃化銀構造を指し、 γ 相とは立方晶系のジnkブレンド構造を有する高沃化銀構造を指す。

ここでいう平均 γ 相比率とは、C.R. Berry (ベリー) により提案された手法を用いて決定されるものである。この手法は、粉末 X 線回折法での沃化銀 β 相 (100) 、 (101) 、 (002) と γ 相 (111) によるピーク比を元にして決定するもので、詳細については例えば、Physical Review, Volume 161, Number 3, Page 848-851, 1967 年を参考にすることができる。

【0043】

沃化銀の平板粒子の形成方法に関しては、特開昭59-119350、特開昭59-119344 に記載の方法が好ましく用いられる。12面体、14面体、8面体に関しては、特願2002-081020、同2002-87955、同2002-91756を参考にして調製することができる。

【0044】

本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R.L. JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol.28 (1980) のp164-Fig1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig.1に示されているような平板状粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合と

しては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。
ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29、165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0045】

6) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含むことができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【0046】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0047】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0048】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0049】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【0050】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または後熟増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0051】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量% を添加した後から開始してもよく、98 質量% 添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量% 添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0052】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

【0053】

7) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0054】

8) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。該化合物は、単独、あるいは前記の種々の化学増感剤と併用して用いられ、ハロゲン化銀の感度増加をもたらすことができる。

【0055】

本発明の熱現像感光材料に含有される1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ1～5から選ばれる化合物である。

【0056】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

(タイプ3)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く分子内の環開裂反応を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 5)

X-Y で表される化合物において X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物。

【0057】

上記タイプ 1 およびタイプ 3～5 の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ 1～4 の化合物はより好ましくは「2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

【0058】

タイプ 1～5 の化合物について詳細に説明する。

タイプ 1 の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ 1 の化合物は 1 電子酸化されて 1 電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上(好ましくは 3 電子以上)の電子を放出し得る化合物である。

【0059】

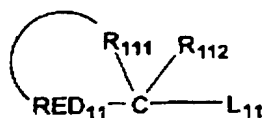
タイプ 1 の化合物のうち好ましい化合物は一般式(A)、一般式(B)、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される。

【0060】

一般式(A)

【化 1】

一般式 (A)

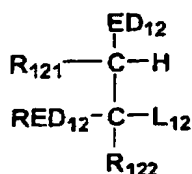


【0061】

一般式 (B)

【化 2】

一般式 (B)



【0062】

一般式 (A) において RED_{11} は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 L_{11} は脱離基を表す。 R_{112} は水素原子または置換基を表す。 R_{111} は炭素原子 (C) および RED_{11} と共に、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

【0063】

一般式 (B) において RED_{12} は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 L_{12} は脱離基を表す。 R_{121} および R_{122} は、それぞれ水素原子または置換基を表す。 ED_{12} は電子供与性基を表す。一般式 (B) において R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0064】

これら一般式 (A) または一般式 (B) で表される化合物は、 RED_{11} または RED_{12} で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に L_{11} または L_{12} を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは

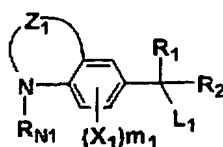
3つ以上放出し得る化合物である。

【0065】

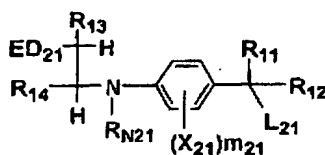
一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)

【化3】

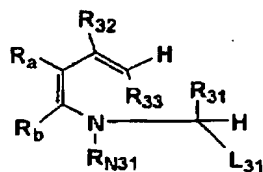
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0066】

一般式(1)において Z_1 は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表し、 R_1 、 R_2 、 R_{N1} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_1 はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_1 は0～3の整数を表し、 L_1 は脱離基を表す。一般式(2)において ED_{21} は電子供与性基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_{21} はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_{21} は0～3の整数を表し、 L_{21} は脱離基を表す。 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式(3)において R_{32} 、 R_{33} 、 R_{31} 、 R_{N31} 、 R_a 、 R_b はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 L_{31} は脱離基を表す。但し R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。

【0067】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的に L_1 、 L_{21} 、または L_{31} を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0068】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)において RED_{11} で表される 1 電子酸化され得る還元性基は、後述する R_{111} と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の 1 価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子 1 個を除いた 2 価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも 1 つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上 RED_{11} は 1 価基名として記述する)。 RED_{11} は置換基を有していてもよい。

【0069】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル

基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホンイルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホンイルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホンイル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホンイルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0070】

RED₁₁として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。

但しRED₁₁がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など)、窒素原

子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、インドリニル基、ペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる基)である。ここで活性メチン基とは2つの「電子求引性基」で置換されたメチン基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0071】

一般式(A)において L_{11} は、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリアルホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリアルジアルキルシリル基、トリアリアルシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

【0072】

L_{11} がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン(特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオン)が最も好ましい。

【0073】

L_{11} が $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す時、ここに R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリアル基(特にフェニル基)、アルキルチ

オ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}基が、R_{C1}、R_{C2}、R_{C3}についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)からL₁₁を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

【0074】

一般式(A)においてL₁₁は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

【0075】

L₁₁が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式(A)で表される化合物が酸化された後、L₁₁で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

【0076】

ここに塩基とは、具体的に約1～約10のpKaを示す酸の共役塩基である。例えば含窒素ヘテロ環類(ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など)、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類(活性メチレンアニオンなど)、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート(-COO-)、サルフェート(-SO₃⁻)、またはアミノキシド(>N⁺(O⁻)-)などが挙げられる。好ましくは約1～約8のpKaを示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノキシドがより好ましく、カルボキシレート

が特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式(A)で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式(A)のRED₁₁、R₁₁₁、R₁₁₂の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

【0077】

一般式(A)においてR₁₁₂は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。但しR₁₁₂がL₁₁と同じ基を表すことはない。

R₁₁₂は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基(フェニル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

【0078】

一般式(A)においてR₁₁₁が形成する環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)に内在する炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの、ヘキサヒドロ体とは3つの、オクタヒドロ体とは4つの、炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン

環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

【0079】

R₁₁₁が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

【0080】

一般式(B)においてRED₁₂、L₁₂は、それぞれ一般式(A)のRED₁₁、L₁₁に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、RED₁₂は下記の環状構造を形成する場合以外は1価基であり、具体的にはRED₁₁に記載した1価基名の基が挙げられる。R₁₂₁およびR₁₂₂は一般式(A)のR₁₁₂に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。ED₁₂は電子供与性基を表す。R₁₂₁とRED₁₂、R₁₂₁とR₁₂₂、またはED₁₂とRED₁₂とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0081】

一般式(B)においてED₁₂で表される電子供与性基とは、RED₁₁がアリール基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。ED₁₂として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル

基(例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基等)がより好ましい。

【0082】

一般式(B)において R_{121} と RED_{12} 、 R_{122} と R_{121} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 R_{121} と RED_{12} とが環構造を形成するとき、その具体例としては、一般式(A)において R_{111} が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 ED_{12} と RED_{12} とが環構造を形成するとき、 ED_{12} は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 R_{122} と R_{121} とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

【0083】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} は、一般式(A)の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 L_1 、 L_{21} 、 L_{31} は、一般式(A)の L_{11} について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 X_1 、 X_{21} で表される置換基としては、一般式(A)の RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 m_1 、 m_{21} は好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0または1である。

【0084】

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。 R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

【0085】

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{33} 、 R_a 、 R_b が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0086】

一般式(1)において Z_1 が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

【0087】

一般式(2)において ED_{21} は、一般式(B)の ED_{12} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0088】

一般式(2)において R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで R_{N21} と X_{21} が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2,3-ジヒドロ-5,6-ベンゾ-1,4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

【0089】

一般式(3)において R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は

互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基）および芳香族ヘテロ環基（例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など）であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式（3）において R_a および R_b は、互いに結合して芳香族環（特にフェニル基）を形成する場合は好ましい。

【0090】

一般式（3）において R_{32} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに R_{32} がヒドロキシ基を表す時、同時に R_{33} が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の1つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同一であり、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

【0091】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

【0092】

タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上（好ましくは2～6つ、より好ましくは2～4つ）有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4が良い。吸着性基については後述する。

【0093】

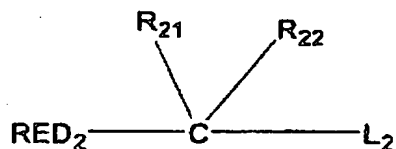
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式(C)で表される。

【0094】

一般式 (C)

【化 4】

一般式 (C)



【0095】

ここに一般式 (C) で表される化合物は、 RED_2 で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に L_2 を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 1 つ放出し得る化合物である。

【0096】

一般式 (C) において RED_2 は一般式 (B) の RED_{12} と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 L_2 は一般式 (A) の L_{11} について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なお L_2 がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。 R_{21} 、 R_{22} は水素原子または置換基を表し、これらは一般式 (A) の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。 RED_2 と R_{21} とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0097】

ここで形成される環構造とは、5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば 2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- α -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、好ましくは 2-イミダゾリン環、2-チア

ゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

【0098】

次にタイプ3の化合物について説明する。

タイプ3の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

【0099】

タイプ3の化合物は好ましくは、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

【0100】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化されて生成するその1電子酸化体（カチオンラジカル種、またはそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラジカル種から、直接もしくはプロトンの脱離を伴って、2電子目の電子が放出される特徴を有している。

そしてさらにタイプ3の化合物の中には、そうして生成した2電子酸化体がある場合、あるいは加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの移動を伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。

【0101】

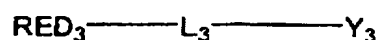
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

【0102】

一般式 (D)

【化5】

一般式(D)



【0103】

一般式(D)においてRED₃は1電子酸化され得る還元性基を表し、Y₃はRED₃が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L₃はRED₃とY₃とを連結する連結基を表す。

【0104】

RED₃は一般式(B)のRED₁₂と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED₃として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

【0105】

ここでRED₃がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したもの

と同じである。

【0106】

RED₃がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0107】

Y₃で表される炭素-炭素2重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0108】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、Y₃は右記部分構造： $>C_1=C_2(OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっても良い。さらにこの場合に、該C₁炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合Y₃は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

【0109】

Y₃で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

【0110】

Y₃が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

【0111】

Y₃がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

【0112】

Y₃で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

【0113】

Y₃で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、RED₃で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式（D）で表される化合物の好ましい例である。

【0114】

L₃は、RED₃とY₃とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、-O-、-S-、-NR_N-、-C(=O

) $-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに R_N は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 L_3 で表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。 L_3 で表される連結基は、 RED_3 および Y_3 で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の 1 個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

L_3 の好ましい例としては、単結合、アルキレン基 (特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基)、アリーレン基 (特にフェニレン基)、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ (アルキル基) 基、およびこれらの基の組み合わせからなる 2 価の連結基が挙げられる。

【0115】

L_3 で表される基は、 RED_3 が酸化されて生成するカチオンラジカル種 ($X^+ \cdot$)、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種 ($X \cdot$) と、 Y_3 で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 L_3 を含めて 3 ~ 7 員の環状構造を形成しうることを好ましい。この為にはラジカル種 ($X^+ \cdot$ または $X \cdot$)、 Y で表される反応性基、および L が、3 ~ 7 個の原子団で連結されていることが好ましい。

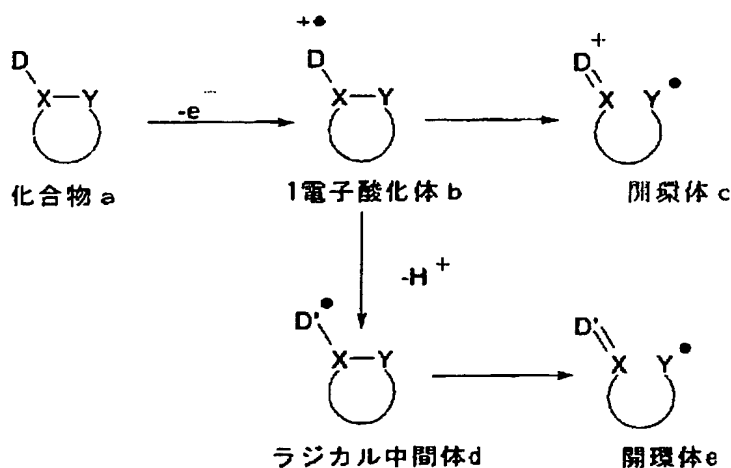
【0116】

次にタイプ 4 の化合物について説明する。

タイプ 4 の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が 1 電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

【0117】

【化6】



【0118】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本発明の化合物の特徴がある。

【0119】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

【0120】

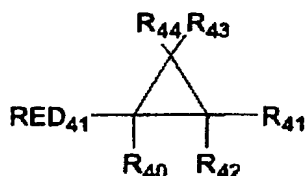
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

【0121】

一般式 (E)

【化7】

一般式 (E)

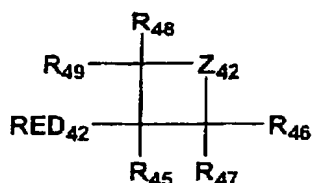


【0122】

一般式 (F)

【化8】

一般式 (F)



【0123】

一般式(E)および一般式(F)においてRED₄₁およびRED₄₂は、それぞれ一般式(B)のRED₁₂と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R₄₀～R₄₄およびR₄₅～R₄₉は、それぞれ水素原子または置換基を表す。一般式(F)においてZ₄₂は、 $-CR_{420}R_{421}-$ 、 $-NR_{423}-$ 、または $-O-$ を表す。ここにR₄₂₀、R₄₂₁は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R₄₂₃は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0124】

一般式(E)および一般式(F)においてR₄₀およびR₄₅は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。R₄₁～R₄₄およびR₄₆～R₄₉として好ましくは水素原子、

アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0125】

R₄₁～R₄₄は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R₄₁とR₄₂、あるいはR₄₃とR₄₄がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R₄₁～R₄₄の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

【0126】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、または少なくとも1つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基）が用いられる。

【0127】

Z₄₂として好ましくは-CR₄₂₀R₄₂₁-または-NR₄₂₃-であり、より好ましくは-NR₄₂₃-である。R₄₂₀、R₄₂₁は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好

ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。R₄₂₃は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

【0128】

R₄₀～R₄₉およびR₄₂₀、R₄₂₁、R₄₂₃の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位(R_{ED41}、R_{ED42}あるいはZ₄₂)と結合して環を形成していても良い。

【0129】

本発明のタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基(—C(=S)—)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明のタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

【0130】

吸着性基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっていててもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基

、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0131】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソーオキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0132】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の α 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0133】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれた少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀($>\text{NAg}$)を形成しうる $-\text{NH}-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、“ $-\text{S}-$ ”基または“ $-\text{Se}-$ ”基または“ $-\text{Te}-$ ”基または“ $=\text{N}-$ ”基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例

としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0134】

吸着性基としてスルフィド基とは、“-S-”の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)-S-アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)-S-アリール(またはアリーレン)の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また-S-S-基となっていてよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環または1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環(チオモルホリン環)などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基である。

【0135】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団(例えばシアニン発色団)の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリニオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリニオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基

およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【0136】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C \equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

【0137】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

【0138】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

【0139】

本発明の化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基 ($-SH$) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。このような化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメル

カプト基、ヘテロ環メルカプト基など)を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基(例えばジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基)を、1つ以上有していてもよい。

【0140】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基(ジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基など)の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

【0141】

吸着性基は一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においてはRED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃に、一般式(E)、(F)においてはRED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆～R₄₈に、一般式(1)～(3)においてはR₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式(A)～(F)全てでRED₁₁～RED₄₂に置換されていることがより好ましい。

【0142】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においてはRED₁₁、RED₁₂、RE

D₂、RED₃に、一般式 (E)、(F) においてはRED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆~R₄₈に、一般式 (1) ~ (3) においてはR₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てでRED₁₁~RED₄₂に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくはF.M.HamerのThe Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964)に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平11-95355号(米国特許6,054,260号)の明細書7~14頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

【0143】

本発明のタイプ1~4の化合物は、その総炭素数が10~60の範囲のものが好ましい。より好ましくは15~50、さらに好ましくは18~40であり、特に好ましくは18~30である。

【0144】

本発明のタイプ1~4の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子、あるいはタイプによっては2電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その1電子目の酸化電位は、約1.4V以下が好ましく、さらには1.0V以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは0Vより高く、より好ましくは0.3Vより高い。従って酸化電位は好ましくは約0~約1.4V、より好ましくは約0.3~約1.0Vの範囲である。

【0145】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル:水(0.1Mの過塩素酸リチウムを含む)=80%:

20% (容量%) の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極 (SCE) を参照電極に用いて、25℃で、0.1 V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対 SCE をとる。

【0146】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは-0.5 V～-2 Vであり、より好ましくは-0.7 V～-2 Vであり、さらに好ましくは-0.9 V～-1.6 Vである。

【0147】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

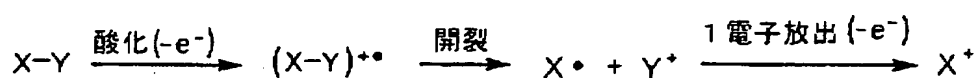
【0148】

次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物はX-Yで表され、ここにXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ5の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

【0149】

【化9】



【0150】

タイプ5の化合物は好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカルX[・]の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

【0151】

タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

【0152】

一般式 (G)

【化10】



【0153】

一般式(G)においてRED₀は還元性基を表し、L₀は脱離基を表し、R₀およびR₀₀は水素原子または置換基を表す。RED₀とR₀、およびR₀とR₀₀とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。RED₀は一般式(C)のRED₂と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R₀およびR₀₀は一般式(C)のR₂₁およびR₂₂と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR₀およびR₀₀が、水素原子を除いて、L₀と同義の基を表すことはない。RED₀とR₀とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)のRED₂とR₂₁が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。R₀とR₀₀とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式(G)においてL₀は、一般式(C)のL₂と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

【0154】

一般式(G)で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、L₀がシリル基以外の

基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 L_0 に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

【0155】

一般式(G)で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平11-95355号の明細書4～7頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

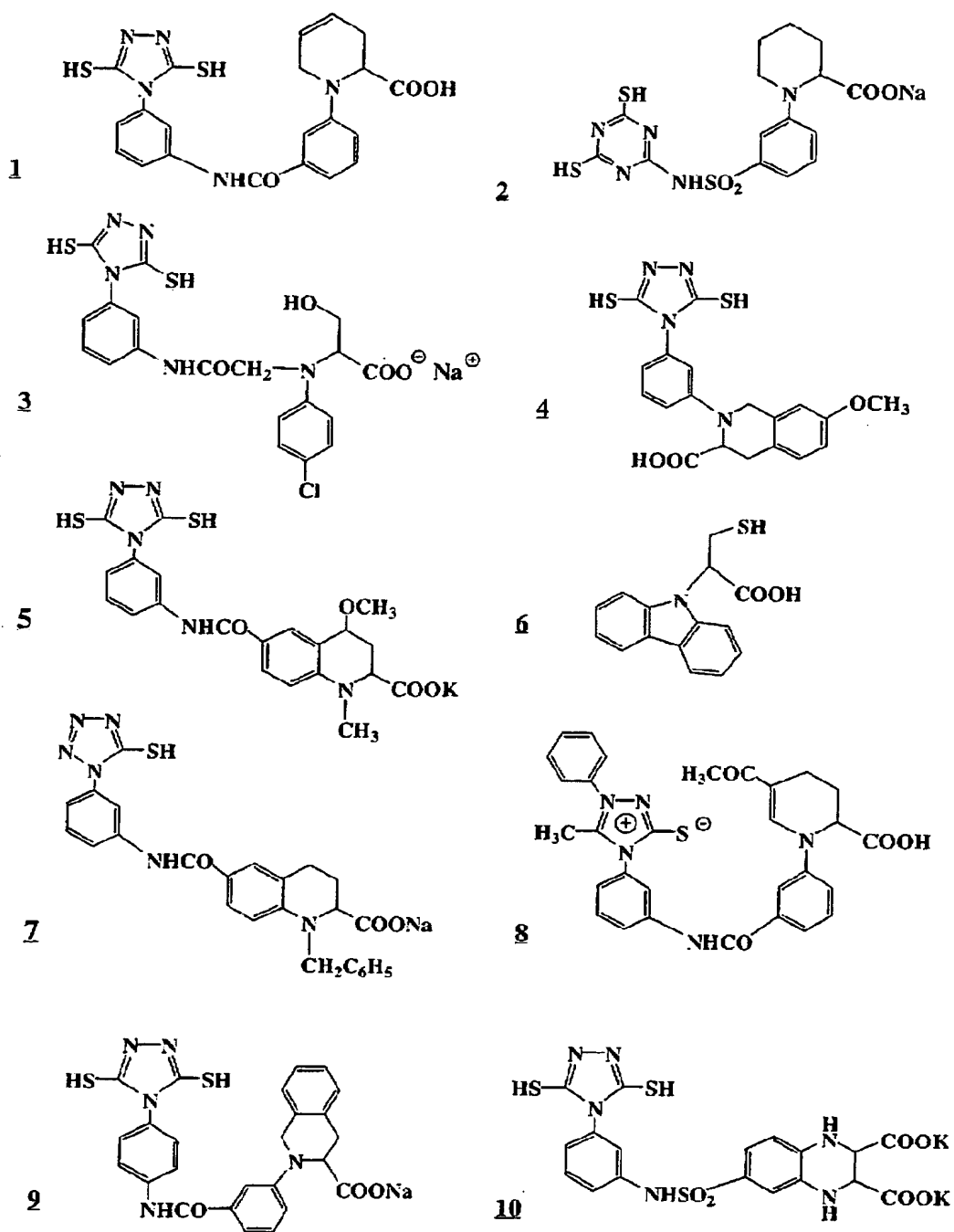
一般式(G)で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平11-95355号の明細書7～14頁に「光吸収性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

【0156】

以下に本発明のタイプ1～5の化合物の具体例を列举するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

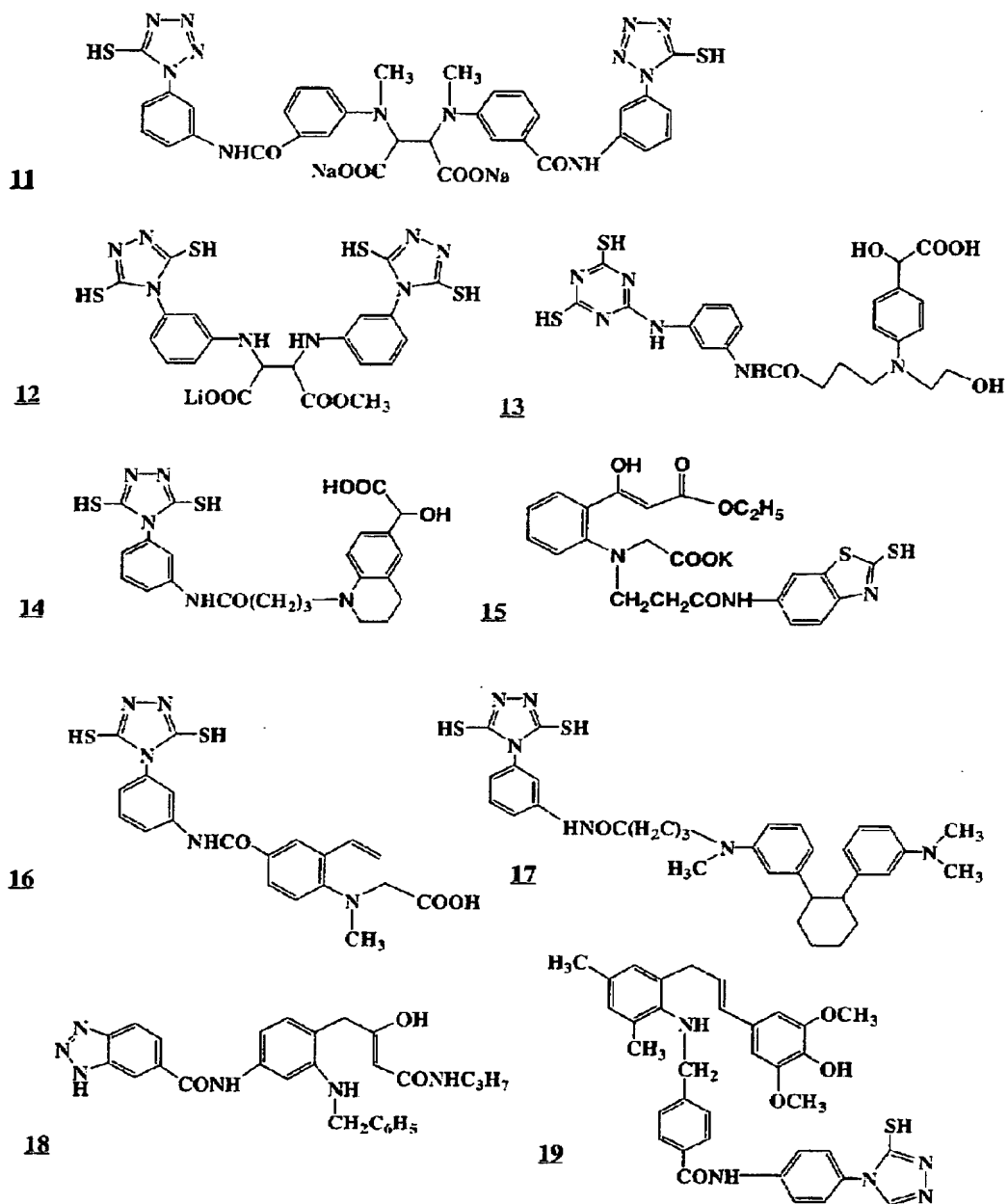
【0157】

【化 11】



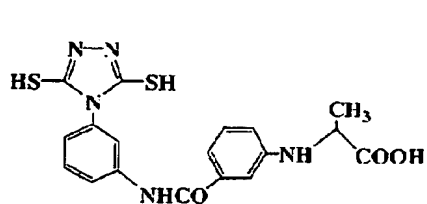
【0158】

【化 12】

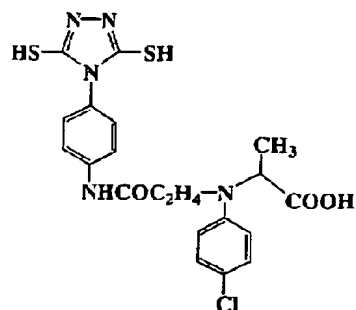


【0159】

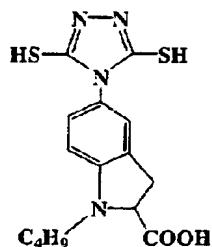
【化 13】



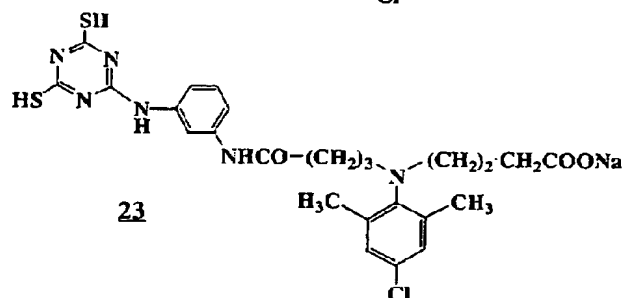
20



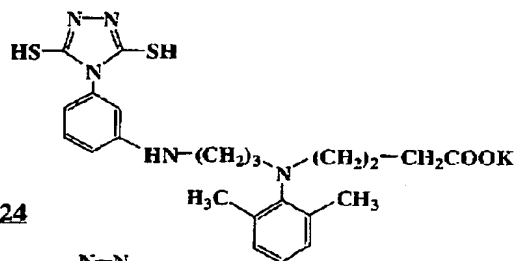
21



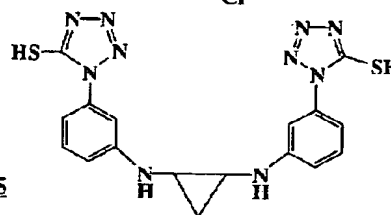
22



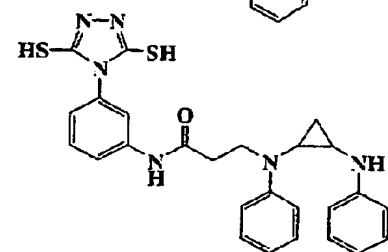
23



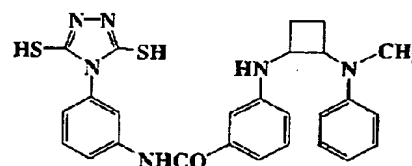
24



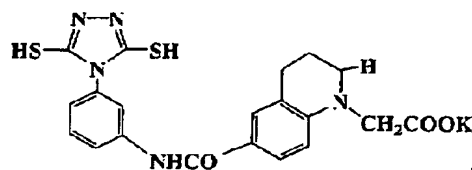
25



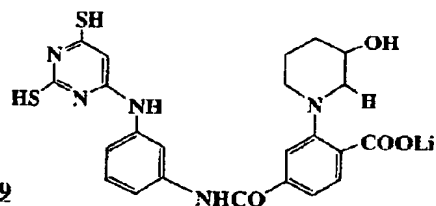
26



27



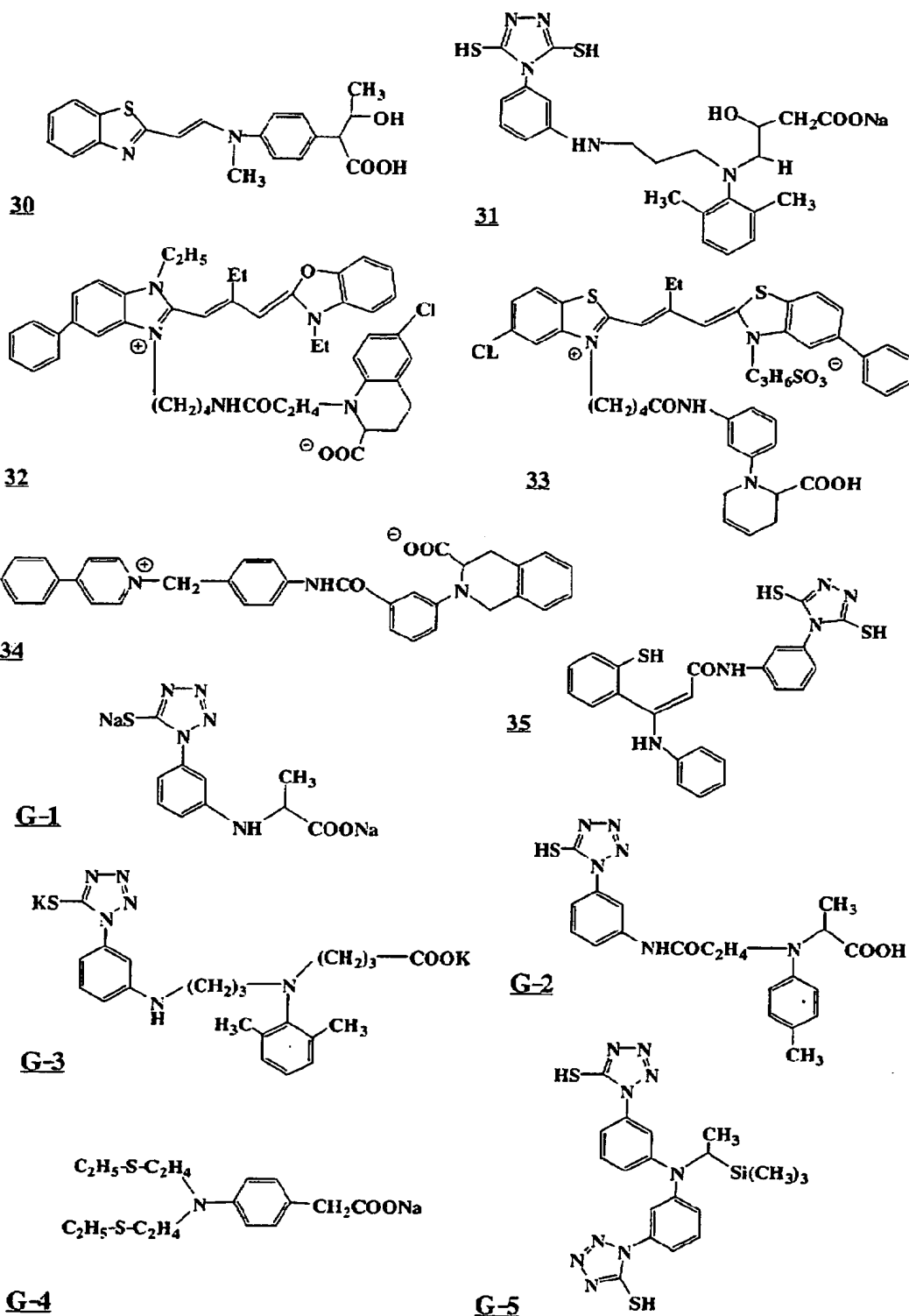
28



29

【0160】

【化 14】



【0161】

本発明のタイプ 1～4 の化合物は、それぞれ特願 2002-192373 号、

特願 2002-188537号、特願 2002-188536号、特願 2001-272137号、特願 2002-192374号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明のタイプ 1～4 の化合物の具体例として挙げることができる。また本発明のタイプ 1～4 の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同じである。

【0162】

本発明のタイプ 5 の化合物の具体例としては、さらに特開平 9-211769 号(28～32 頁の表 E および表 F に記載の化合物 PMT-1～S-37)、特開平 9-211774 号、特開平 11-95355 号(化合物 INV 1～36)、特表 2001-500996 号(化合物 1～74、80～87、92～122)、米国特許 5,747,235 号、米国特許 5,747,236 号、欧州特許 786692A1 号(化合物 INV 1～35)、欧州特許 893732A1 号、米国特許 6,054,260 号、米国特許 5,994,051 号などの特許に記載の「1 光子 2 電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

【0163】

本発明のタイプ 1～5 の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時(化学増感開始直前から終了直後)、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

【0164】

本発明のタイプ 1～5 の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pH を高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pH を高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

【0165】

本発明のタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

【0166】

9) 吸着基と還元基を有する化合物

本発明における熱現像感光材料は、下記一般式(I)で表される吸着基と還元基を有する化合物を含有することが好ましい。該化合物は、単独、あるいは前記の種々の化学増感剤と併用して用いられ、ハロゲン化銀の感度増加をもたらすことができる。

【0167】

一般式(I) $A - (W)_n - B$

[一般式(I)中、Aはハロゲン化銀に吸着可能な基(以後、吸着基と呼ぶ)を表し、Wは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Bは還元基を表す。]

【0168】

次に一般式(I)について詳細に説明する。

一般式(I)中、Aで表される吸着基とはハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基($-C(=S)-$)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、ジスルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基等が挙げられる。

【0169】

吸着基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基とは、少なくとも5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳

香族または非芳香族のヘテロ環基、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0170】

吸着基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0171】

吸着基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の α 位に水素

原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0172】

吸着基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ($>NAg$) を形成する $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、 $-S-$ 基または $-Se-$ 基または $-Te-$ 基または $=N-$ 基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンゾイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフエン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチオフエン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンゾセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンゾテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0173】

吸着基としてスルフィド基またはジスルフィド基とは、 $-S-$ または $-S-S-$ の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)- X -アルキル(またはアルキレン)、アリアル(またはアリーレン)- X -アルキル(またはアルキレン)、アリアル(またはアリーレン)- X -アリアル(またはアリーレン)の部分構造を有する基で、ここに X は $-S-$ 基または $-S-S-$ 基を表す。さらにこれらのスルフィド基またはジスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環、1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、チオモルホリン環などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)- S -アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基が、またジスルフィド基として特に好ましくは1,2-ジチオラン環基が挙げられる。

【0174】

吸着基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリアルアンモニオ基、アルキルジアリアルアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリアル基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【0175】

吸着基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、該水素原子は置換されていてもよい。

【0176】

上記の吸着基は任意の置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基や活性メチン基を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基

、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル，アリール，またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル，アリール，またはヘテロ環）チオ基、（アルキル，アリール，またはヘテロ環）ジチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。なおここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl基）を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

【0177】

さらに吸着基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書p4～p7に記載されているものが挙げられる。

【0178】

一般式（I）中、Aで表される吸着基としてより好ましいものは、メルカプト置換ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1

、2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、2-メルカプトベンズイミダゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など)、ジメルカプト置換ヘテロ環基(例えば2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基など)、またはイミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基(例えばベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など)であり、特に好ましいものはジメルカプト置換ヘテロ環基である。

【0179】

一般式 (I) 中、Wは2価の連結基を表す。該連結基は写真性に悪影響を与えないものであればどのようなものでも構わない。例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される2価の連結基が利用できる。具体的には炭素数1~20のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等)、炭素数6~20のアリーレン基(例えばフェニレン基、ナフチレン基等)、 $-CONR_1-$ 、 $-SO_2NR_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ 、 $-NR_4CO-$ 、 $-NR_5SO_2-$ 、 $-NR_6CONR_7-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、これらの連結基の組み合わせ等があげられる。ここで R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は水素原子、脂肪族基、アリアル基を表わす。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数1~30のものであって特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基等)が挙げられる。一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 で表されるアリアル基は好ましくは、炭素数6~30、さらに好ましくは炭素数6~20の単環または縮環のアリー

ル基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆またはR₇で表される上記の置換基はさらに他の任意の置換基を有していてもよく、この任意の置換基は前述の吸着基の置換基と同義である。

【0180】

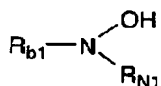
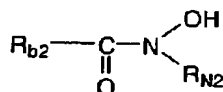
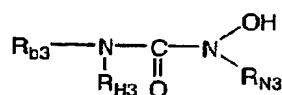
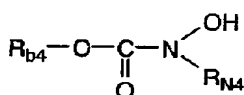
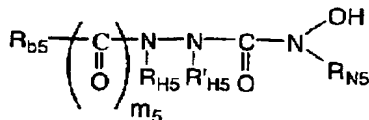
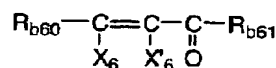
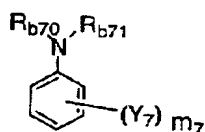
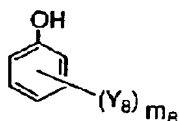
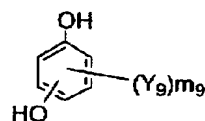
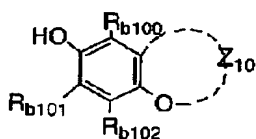
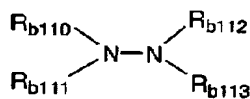
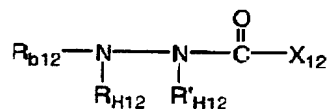
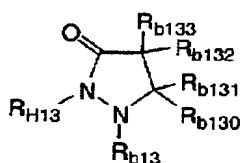
一般式(I)中、Bで表される還元基とは銀イオンを還元可能な基を表し、例えばホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの3重結合基、アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキシセミカルバジド類、レダクトン類(レダクトン誘導体を含む)、アニリン類、フェノール類(クロマン-6-オール類、2,3-ジヒドロベンゾフラン-5-オール類、アミノフェノール類、スルホンアミドフェノール類、およびヒドロキノン類、カテコール類、レゾルシノール類、ベンゼントリオール類、ビスフェノール類のようなポリフェノール類を含む)、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類から選ばれる化合物から誘導される残基が挙げられる。

【0181】

ヒドロキシルアミン類とは一般式(B1)で表され、ヒドロキサム酸類とは一般式(B2)で表され、ヒドロキシウレア類とは一般式(B3)で表され、ヒドロキシウレタン類とは一般式(B4)で表され、ヒドロキシセミカルバジド類とは一般式(B5)で表され、レダクトン類とは一般式(B6)で表され、アニリン類とは一般式(B7)で表され、フェノール類とは一般式(B8)、(B9)、(B10)で表され、ヒドラジン類とは一般式(B11)で表され、ヒドラジド類とは一般式(B12)で表され、フェニドン類とは一般式(B13)で表される化合物である。

【0182】

【化15】

(B₁)(B₂)(B₃)(B₄)(B₅)(B₆)(B₇)(B₈)(B₉)(B₁₀)(B₁₁)(B₁₂)(B₁₃)

【0183】

一般式(B1)～(B13)において、R_{b1}、R_{b2}、R_{b3}、R_{b4}、R_{b5}、R_{b70}、R_{b71}、R_{b110}、R_{b111}、R_{b112}、R_{b113}、R_{b12}、R_{b13}、R_{N1}、R_{N2}、R_{N3}、R_{N4}、R_{N5}は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、R_{H3}、R_{H5}、R'_{H5}、R_{H12}、R'_{H12}、R_{H13}は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基を表し、このうちR_{H3}はさらにヒドロキシ基であってもよい。R_{b100}、R_{b101}、R_{b102}、R_{b130}～R_{b133}は水素原子または置換基を表す。Y₇、Y₈はヒドロキシ基を除く置換基を表し、Y₉は置換基を表し、m₅は0 また

は 1、 m_7 は 0 ～ 5 の整数、 m_8 は 1 ～ 5 の整数、 m_9 は 0 ～ 4 の整数を表す。 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 はさらにベンゼン環に縮合するアリール基(例えばベンゼン縮合環)であってもよく、さらにこれが置換基を有していてもよい。 Z_{10} は環を形成し得る非金属原子団を表し、 X_{12} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、カルバモイル基を表す。

【0184】

一般式(B6)において X_6 、 X'_6 はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、またはアリールアミノカルボニルオキシ基を表す。 R_{b60} 、 R_{b61} はアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、 R_{b60} と R_{b61} は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0185】

上記の一般式(B1)～(B13)の各基の説明の中で、アルキル基とは炭素数 1 ～ 30 の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基を意味し、アリール基とはフェニル基やナフチル基のような、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を表し、ヘテロ環基とはヘテロ原子を少なくとも 1 つ含有する、芳香族もしくは非芳香族の、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換のヘテロ環基を意味する。

また一般式(B1)～(B13)の各基の説明の中で述べられている置換基とは、前述の吸着基の置換基と同義である。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0186】

一般式(B1)～一般式(B5)において R_{N1} 、 R_{N2} 、 R_{N3} 、 R_{N4} 、 R_{N5} は、好ましくは水素原子またはアルキル基で、ここにアルキル基として好ましくは炭素数 1 ～ 12 の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、より好ま

しくは炭素数 1～6 の、直鎖もしくは分岐の、置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基などである。

【0187】

一般式(B1)において R_{b1} は好ましくはアルキル基またはヘテロ環基で、ここにアルキル基とは直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数 1～30 の、より好ましくは炭素数 1～18 のアルキル基である。ヘテロ環基とは 5 員もしくは 6 員の単環または縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、置換基を有していてもよい。ヘテロ環基として好ましくは芳香族ヘテロ環基で、例えばピリジン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ピラゾール環基、インダゾール環基、インドール環基、プリン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、キナゾリン環基などが挙げられ、特にトリアジン環基、ベンゾチアゾール環基が好ましい。 R_{b1} で表されるアルキル基またはヘテロ環基が、その置換基として $-N(R_{N1})OH$ 基をさらに 1 つもしくは 2 つ以上有する場合もまた一般式(B1)で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0188】

一般式(B2)において R_{b2} は好ましくはアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、より好ましくはアルキル基またはアリール基である。アルキル基の好ましい範囲は R_{b1} における説明と同じである。アリール基として好ましくはフェニル基またはナフチル基で、フェニル基が特に好ましく、置換基を有していてもよい。 R_{b2} で表される基がその置換基として $-CON(R_{N2})OH$ 基をさらに 1 つもしくは 2 つ以上有する場合もまた一般式(B2)で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0189】

一般式(B3)において R_{b3} は好ましくはアルキル基またはアリール基で、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。 R_{H3} は好ましくは水素原子、アルキル基、またはヒドロキシ基であり、より好ましくは水素原子である。 R_{b3} で表される基がその置換基として $-N(R_{H3})CON(R_{N3})OH$ 基をさらに 1

つもしくは2つ以上有する場合もまた一般式(B3)で表される化合物の好ましい例の一つである。また R_{b3} と R_{N3} とが結合して環構造(好ましくは5員または6員の飽和のヘテロ環)を形成していてもよい。

【0190】

一般式(B4)において R_{b4} は好ましくはアルキル基で、その好ましい範囲は R_{b1} における説明と同じである。 R_{b4} で表される基がその置換基として $-OCON(R_{N4})OH$ 基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた一般式(B4)で表される化合物の好ましい例の一つである。

【0191】

一般式(B5)において R_{b5} は好ましくはアルキル基またはアリール基、より好ましくはアリール基で、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。 R_{H5} 、 R'_{H5} は好ましくは水素原子またはアルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0192】

一般式(B6)において R_{b60} 、 R_{b61} は、互いに結合して環構造を形成する場合が好ましい。ここで形成される環状構造は、5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環で、単環でも縮合環であってもよい。環構造の好ましい例を具体的に挙げれば、例えば2-シクロペンテン-1-オン環、2,5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、2-シクロヘキセン-1-オン環、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン環、5,6-ジヒドロ-2-ピリドン環、1,2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環(ベンゾ- α -ピラン-2-オン環)、2-キノロン環、1,4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環(ベンゾ- γ -ピラン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、3-ピロリン-2,4-ジオン環、ウラシル環、チオウラシル環、ジチオウラシル環などが挙げられ、より好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2,5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、1,2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環(ベンゾ- α -ピラン-2-オン環)、2-キノロン環、1,4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環(ベンゾ- γ -ピラ

ン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、ジチオウラシル環などであり、さらに好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2,5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、インデン-1-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環である。

【0193】

X₆、X'₆が環状のアミノ基を表す時、環状のアミノ基とは窒素原子で結合する非芳香族の含窒素ヘテロ環基で、例えばピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、1,4-チアジン-4-イル基、2,3,5,6-テトラヒドロ-1,4-チアジン-4-イル基、インドリル基などである。

【0194】

X₆、X'₆として好ましくは、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む)、アシルアミノ基、スルホンアミド基、またはアシルオキシ基、アシルチオ基であり、より好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、またはアシルオキシ基であり、特に好ましくはヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基である。さらにX₆およびX'₆のうち少なくとも1つはヒドロキシ基であることが好ましい。

【0195】

一般式(B7)においてR_{b70}、R_{b71}は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基で、より好ましくはアルキル基である。アルキル基の好ましい範囲はR_{b1}における説明と同じである。R_{b70}、R_{b71}は互いに結合して環状構造(例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環など)を形成していてもよい。Y₇で表される置換基として好ましくはアルキル基(その好ましい範囲はR_{b1}における説明と同じ)、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、クロル原子、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩などで、m₇は好ましくは0~2を表す。

【0196】

一般式(B8)においてmは1～4が好ましく、複数のY₈は同じでも異なっているもよい。m_gが1の時のY₈、もしくはm_gが2以上の時の複数のY₈のうち少なくとも1つは、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む)、スルホンアミド基、もしくはアシルアミノ基であることが好ましい。m_gが2以上の時、残るY₈はスルホンアミド基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、アルキルチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、クロル原子などが好ましい。ここにY₈で表される置換基として、ヒドロキシ基のオルト位またはパラ位に、o'- (またはp'-)ヒドロキシフェニルメチル基(さらに置換基を有していてもよい)が置換されている場合には、一般にビスフェノール類と呼ばれる化合物群を表すが、この場合もまた、一般式(B8)で表される化合物の好ましい例の一つである。さらに、Y₈がベンゼン縮合環を表し、その結果一般式(B8)がナフトール類を表す場合も非常に好ましい。

【0197】

一般式(B9)において2つのヒドロキシ基の置換位置は、互いにオルト位(カテコール類)、メタ位(レゾルシノール類)またはパラ位(ハイドロキノン類)であってよい。m_gは1～2が好ましく、複数のY₉は同じでも異なっているもよい。Y₉で表される置換基として好ましくは、クロル原子、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、ヒドロキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。Y₉がベンゼン縮合環を表し、その結果一般式(B9)が1, 4-ナフトハイドロキノン類を表す場合もまた好ましい。一般式(B9)がカテコール類を表す時、Y₉は特にスルホ基またはその塩、ヒドロキシ基が好ましい。

【0198】

一般式(B10)においてR_{b100}、R_{b101}、R_{b102}が置換基を表す時、置換基の好ましい例は、Y₉の好ましい例と同じである。中でもアルキル基(特にメチル基)が好ましい。Z₁₀が形成する環構造として好ましくは、クロマン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環であり、これらの環構造は置換基を有していてもよく、またスピロ環

を形成していてもよい。

【0199】

一般式(B11)において R_{b110} 、 R_{b111} 、 R_{b112} 、 R_{b113} として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。中でもアルキル基が好ましく、 $R_{b110} \sim R_{b113}$ のうち2つのアルキル基が結合して環状構造を形成していてもよい。ここに環状構造とは5員または6員の非芳香族のヘテロ環で、例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環、ヘキサヒドロピリダジン環などが挙げられる。

【0200】

一般式(B12)において R_{b12} として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。 X_{12} は好ましくはアルキル基、アリール基(特にフェニル基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、カルバモイル基であり、アルキル基(特に炭素数1～8のアルキル基が好ましい)、アリール基(特にフェニル基が好ましい)、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む)がより好ましい。 R_{H12} 、 R'_{H12} は好ましくは水素原子またはアルキル基、より好ましくは水素原子である。

【0201】

一般式(B13)において R_{b13} は好ましくはアルキル基またはアリール基であり、これらの好ましい範囲は R_{b1} および R_{b2} における説明と同じである。 R_{b130} 、 R_{b131} 、 R_{b132} 、 R_{b133} は好ましくは水素原子、アルキル基(特に炭素数1～8が好ましい)、アリール基(特にフェニル基が好ましい)である。 R_{H13} は水素原子またはアシル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0202】

一般式(I)中、Bで表される還元基は好ましくはヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類であり、特に好ましくはヒド

ロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジド類、フェニドン類である。

【0203】

一般式 (I) 中、B で表される還元基はその酸化電位を、藤嶋昭著「電気化学測定法」(150-208頁、技報堂出版) や日本化学会編著「実験化学講座」第4版 (9巻282-344頁、丸善) に記載の測定法を用いて測定することができる。例えば回転ディスクボルタンメトリーの技法で、具体的には試料をメタノール:pH6.5ブリットン-ロビンソン緩衝液 (Britton-Robinson buffer) = 10%:90% (容量%) の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、グラッシーカーボン製の回転ディスク電極 (RDE) を作用電極に用い、白金線を対極に用い、飽和カロメル電極を参照電極に用いて、25℃、1000回転/分、20mV/秒のスweep速度で測定できる。得られたボルタモグラムから半波電位 ($E_{1/2}$) を求めることができる。

【0204】

本発明のBで表される還元基は上記測定法で測定した場合、その酸化電位が約-0.3V~約1.0Vの範囲にあることが好ましい。より好ましくは約-0.1V~約0.8Vの範囲であり、特に好ましくは約0~約0.7Vの範囲である。

【0205】

本発明のBで表される還元基は写真業界においてその多くが公知の化合物であり、その例は以下の特許にも記載されている。例えば特開2001-42466号、特開平8-114884号、特開平8-314051号、特開平8-333325号、特開平9-133983号、特開平11-282117号、特開平10-246931号、特開平10-90819号、特開平9-54384号、特開平10-171060、特開平7-77783。またフェノール類の一例として米国特許6054260号に記載の化合物 (カラム60~63に記載の一般式とその化合物例) も挙げられる。

【0206】

本発明の一般式 (I) の化合物は、その中にカップラー等の不動性写真用添加剤

において常用されているバラスト基またはポリマー鎖が組み込まれているものでもよい。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【 0 2 0 7 】

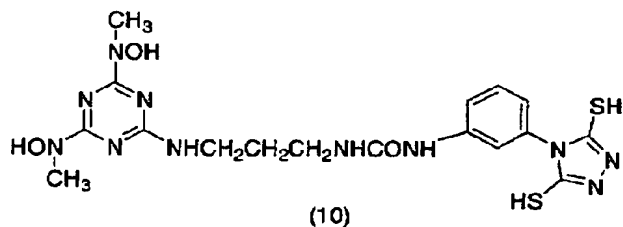
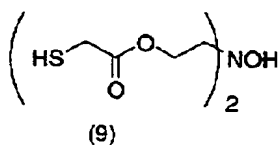
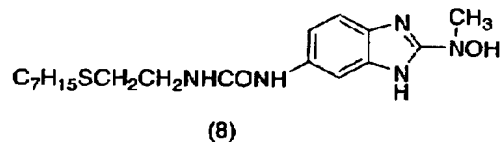
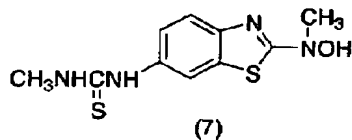
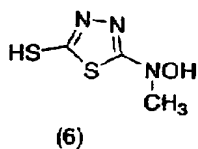
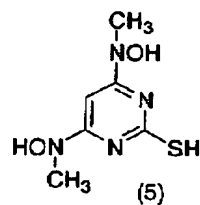
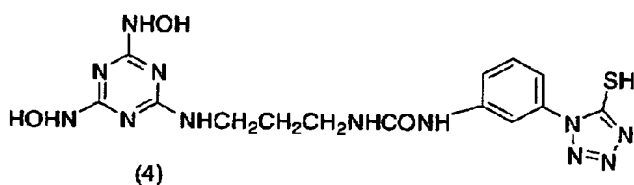
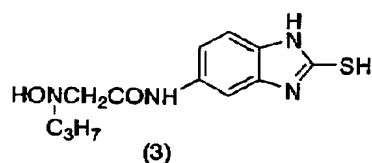
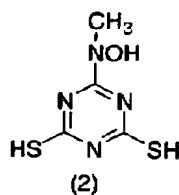
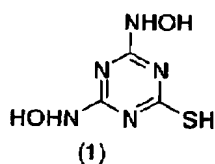
本発明の一般式（Ⅰ）の化合物はビス体、トリス体であっても良い。本発明の一般式（Ⅰ）の化合物の分子量は好ましくは１００～１００００の間であり、より好ましくは１２０～１０００の間であり、特に好ましくは１５０～５００の間である。

【 0 2 0 8 】

以下に本発明の一般式（I）の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

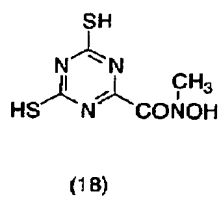
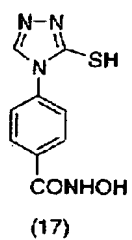
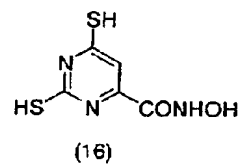
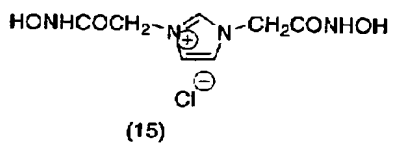
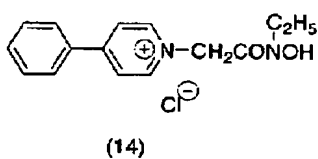
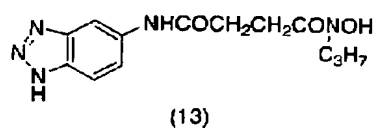
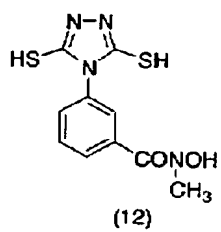
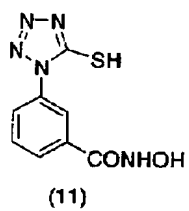
【 0 2 0 9 】

【化 1 6】



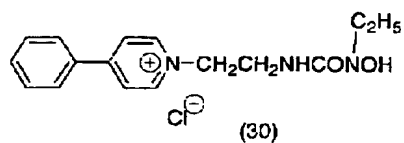
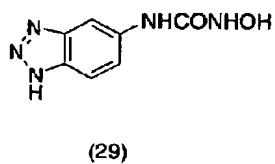
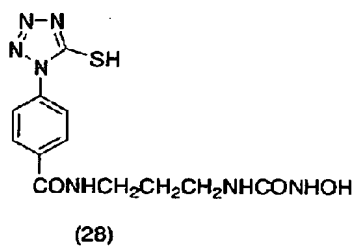
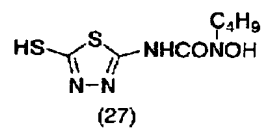
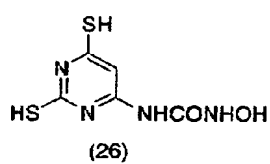
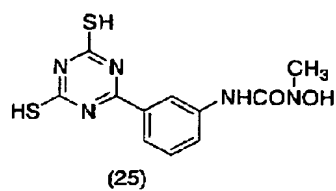
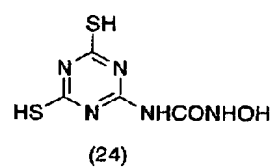
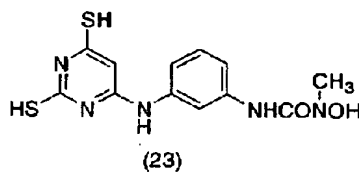
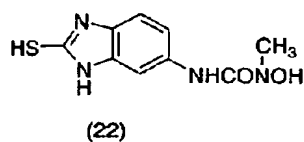
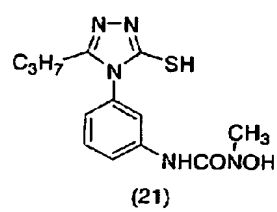
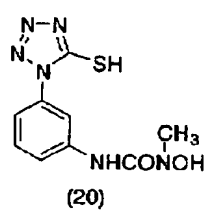
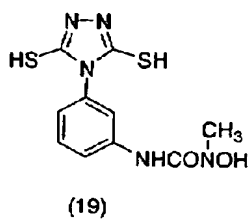
【0210】

【化17】



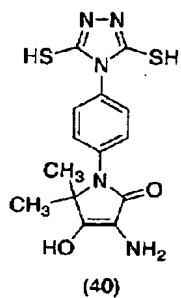
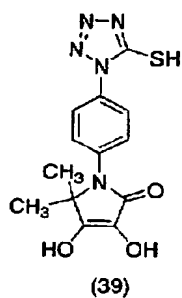
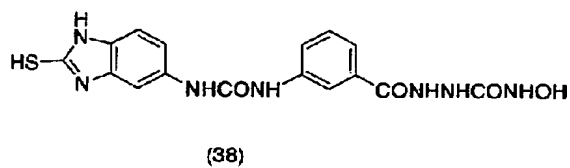
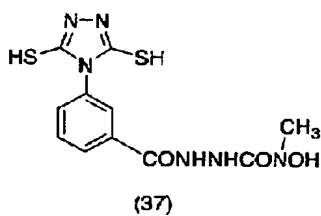
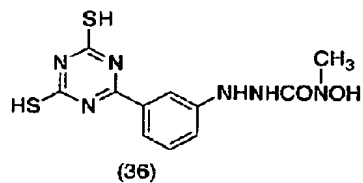
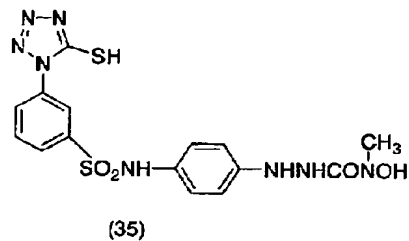
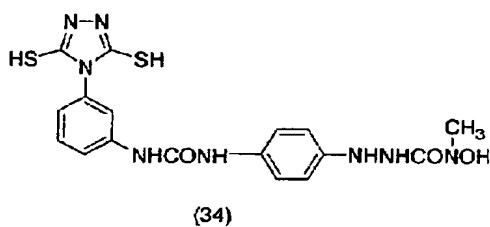
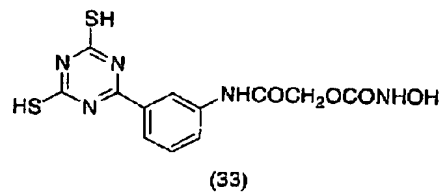
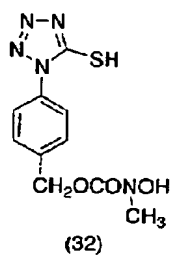
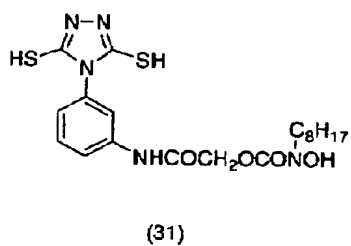
【0211】

【化 18】



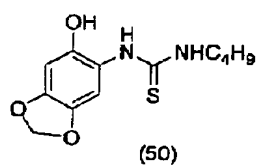
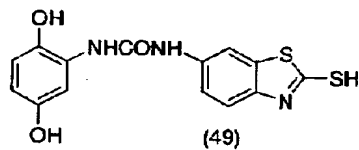
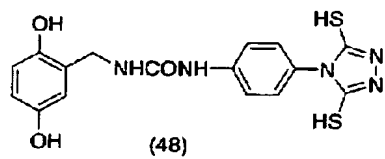
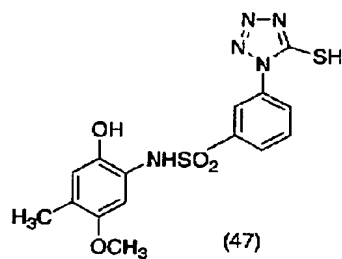
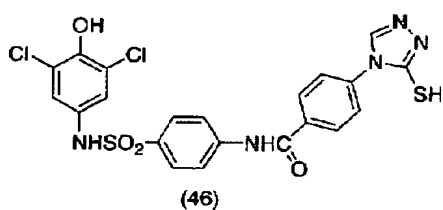
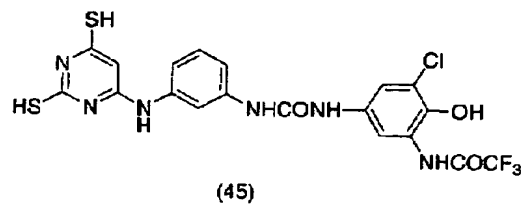
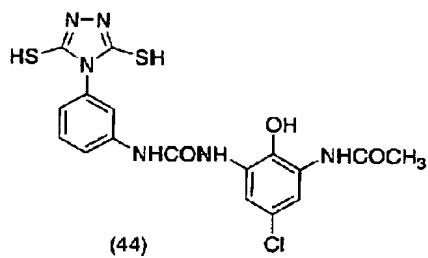
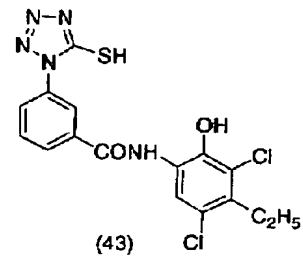
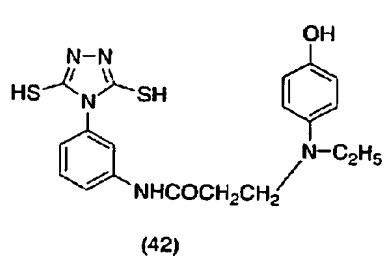
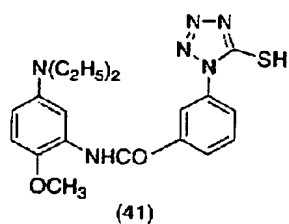
【0212】

【化19】



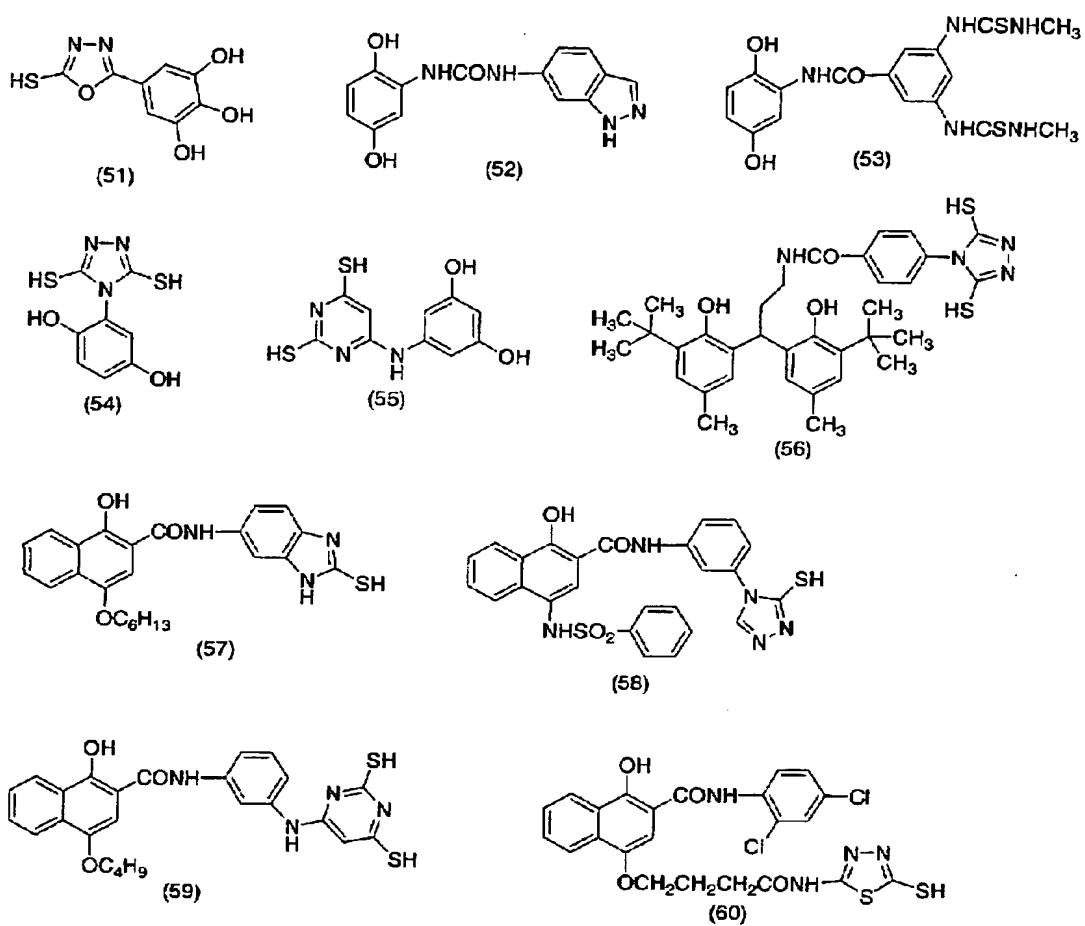
【0213】

【化 20】



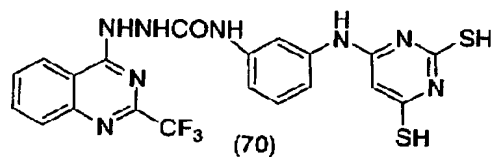
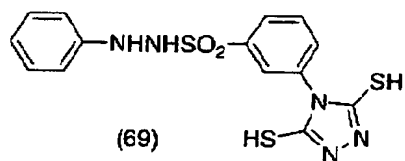
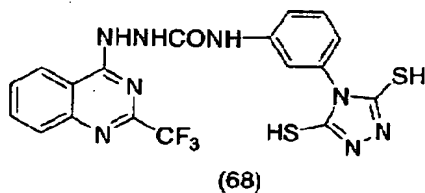
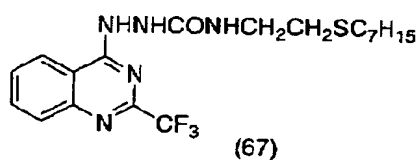
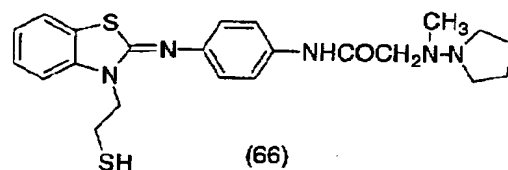
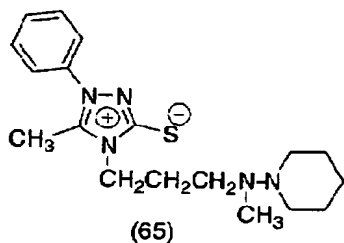
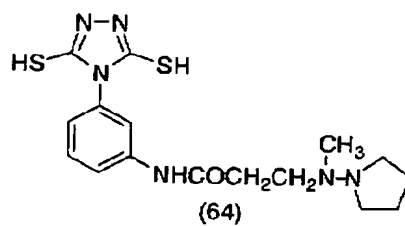
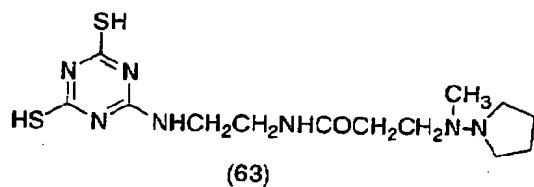
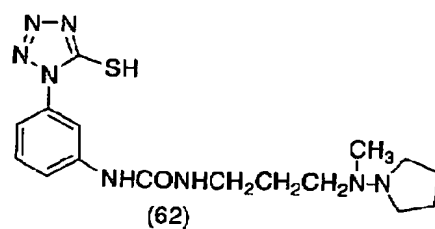
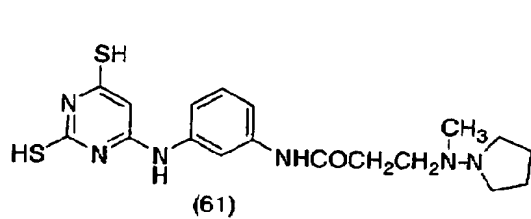
【0214】

【化 21】



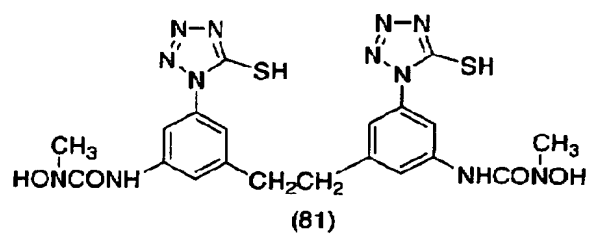
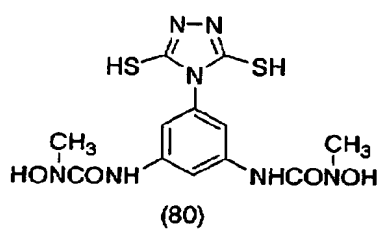
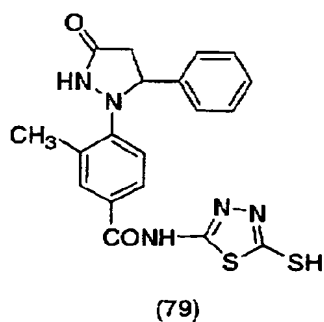
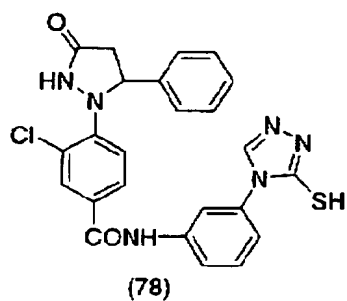
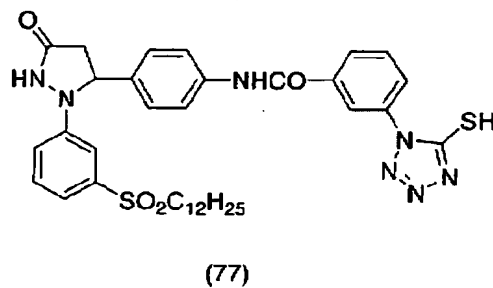
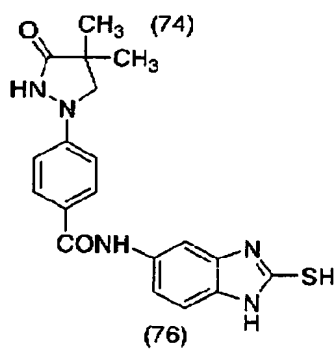
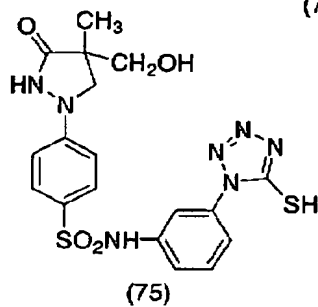
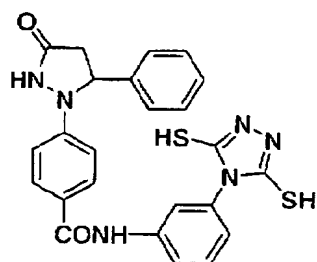
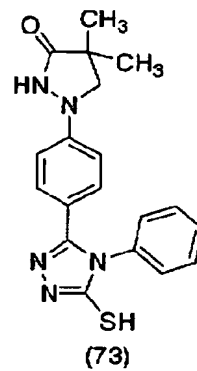
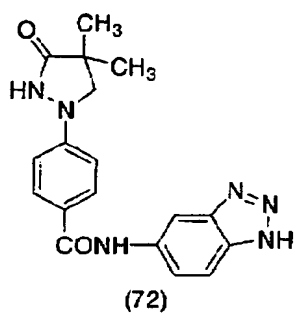
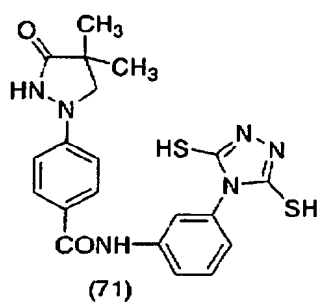
【0215】

【化 22】



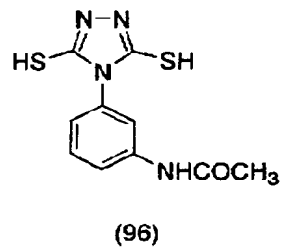
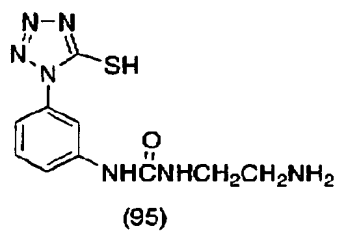
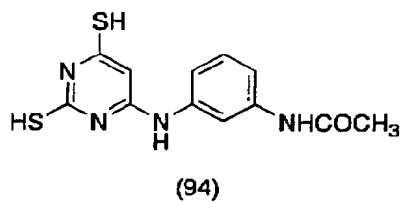
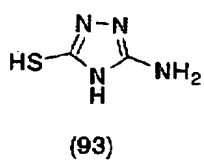
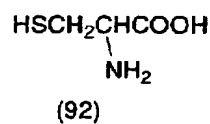
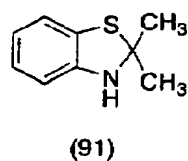
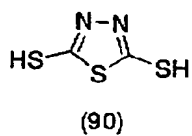
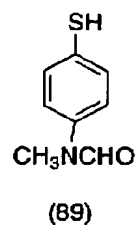
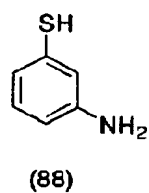
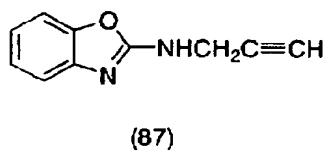
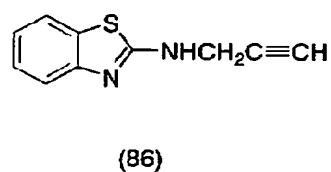
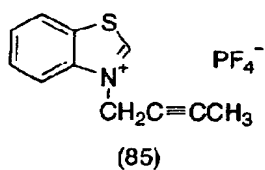
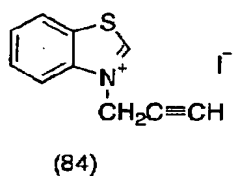
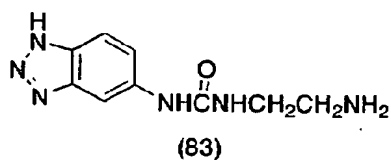
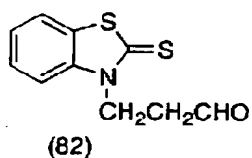
【0216】

【化 23】



【0217】

【化 24】



【0218】

本発明の化合物は公知の方法によって容易に合成することが出来る。

本発明の一般式 (I) の化合物は、一種類の化合物を単独で用いてもよいが、同

時に2種以上の化合物を用いることも好ましい。2種類以上の化合物を用いる場合、それらは同一層に添加しても、別層に添加してもよく、またそれぞれ添加方法が異なってもよい。

【0219】

本発明の一般式(I)の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層に添加されることが好ましく、乳剤調製時に添加することがより好ましい。乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げることができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。また乳剤層に使用するのが好ましいが、乳剤層とともに隣接する保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

好ましい添加量は、上述した添加法や添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-6} ~1モル、好ましくは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-1} モルさらに好ましくは 1×10^{-4} ~ 1×10^{-1} モルである。

【0220】

本発明の一般式(I)の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することができる。この際、酸または塩基によってpHを適当に調整してもよく、また界面活性剤を共存させてもよい。さらに乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできる。また、固体分散物として添加することもできる。

【0221】

12) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103~0109、特開平10

-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0 2 2 2】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0 2 2 3】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0 2 2 4】

1 3) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0 2 2 5】

1 4) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明の感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化

剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

【 0 2 2 6 】

1 5) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 2 2 7 】

2 - 2 . 有機銀塩の説明

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチ

ン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率50モル%以上100モル%以下の有機酸銀を用いることが好ましい。特にベヘン酸銀含有率は75モル%以上98モル%以下であることが好ましい。

【0228】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい。) とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

【0229】

このようにして200個程度の粒子について x を求め、その平均値 x (平均) としたとき、 x (平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 、より好ましくは $15 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) < 1.5 である。

【0230】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c / b の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1以上4以下、さらに好ましくは1以上3以下、特に好ましくは1以上2以下である。

【0231】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下であることを指す。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡

像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差から求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【 0 2 3 2 】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1号、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特開2001-163827号、特開2001-163889～90号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【 0 2 3 3 】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能である。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【 0 2 3 4 】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5\text{g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3\text{g/m}^2$ である。特に好ましく $1.2 \sim 2.5\text{g/m}^2$ である。

【 0 2 3 5 】

2-3. 還元剤

本発明の熱現像感光材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。該還元剤は、銀イオンを金属銀に還元できる任意の物質(好ましくは有機物)でよい。該還元剤の例は、特開平11-65021号、段落番号0043～0045や、欧州特許0803764号、p.7、34行～p.18、12行に記載されている。

【 0 2 3 6 】

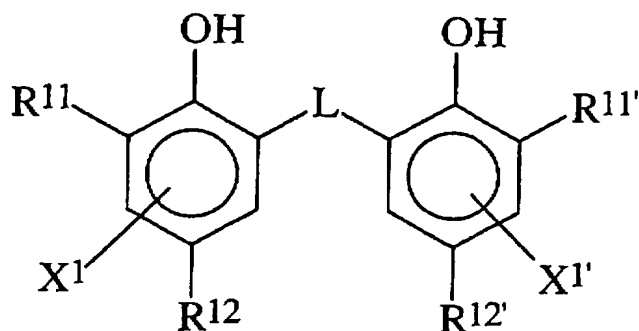
本発明に用いられる好ましい還元剤は、フェノール性水酸基のオルト位に置換

基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤、あるいはビスフェノール系還元剤である。特に次の一般式 (R) で表される化合物が好ましい。

【0237】

一般式 (R)

【化25】



【0238】

一般式 (R) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は $-S-$ 基または $-CH(R^{13})-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0239】

各置換基について詳細に説明する。

1) R^{11} および $R^{11'}$

R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0240】

2) R^{12} および $R^{12'}$ 、 X^1 および $X^{1'}$

R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

X^1 および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0241】

3) L

Lは-S-基または-CHR¹³-基を表す。R¹³は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R¹³の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

【0242】

アルキル基の置換基の例はR¹¹の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0243】

4) 好ましい置換基

R¹¹およびR^{11'}として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R¹¹およびR^{11'}としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

【0244】

R¹²およびR^{12'}として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチ

ル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【0245】

X¹およびX^{1'}は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0246】

Lは好ましくは-CHR¹³-基である。

【0247】

R¹³として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R¹³として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0248】

R¹³が水素原子である場合、R¹²およびR^{12'}は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【0249】

R¹³が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、R¹²およびR^{12'}はメチル基が好ましい。R¹³の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0250】

R¹¹、R^{11'}およびR¹²、R^{12'}とがいずれもメチル基である場合、R¹³は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、R¹³の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【0251】

上記還元剤は、R¹¹、R^{11'}およびR¹²およびR^{12'}、およびR¹³の組合せによ

り、種々の熱現像性能が異なる。2 種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を 2 種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

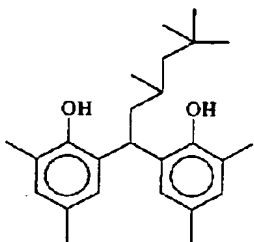
【 0 2 5 2 】

以下に本発明の一般式 (R) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

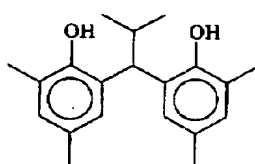
【 0 2 5 3 】

【化 26】

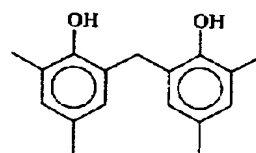
(R-1)



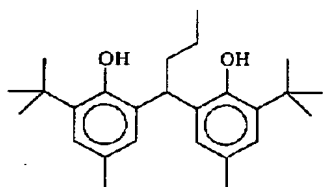
(R-2)



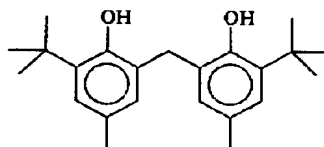
(R-3)



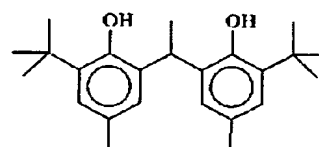
(R-4)



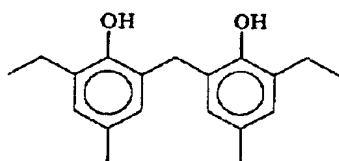
(R-5)



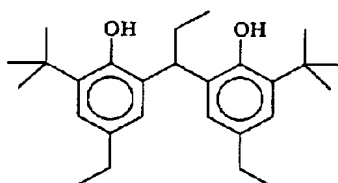
(R-6)



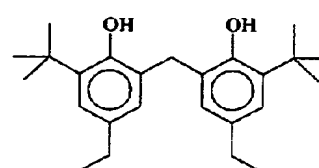
(R-7)



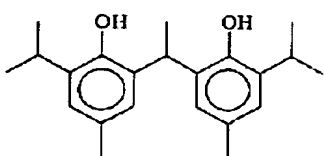
(R-8)



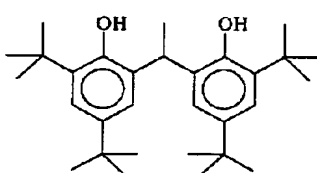
(R-9)



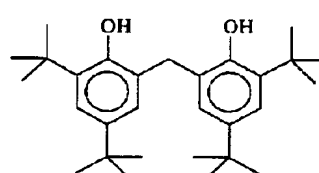
(R-10)



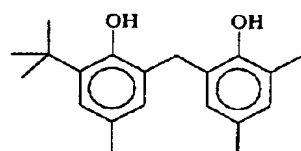
(R-11)



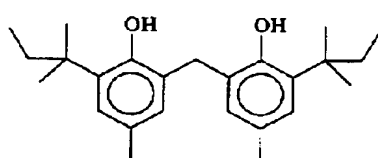
(R-12)



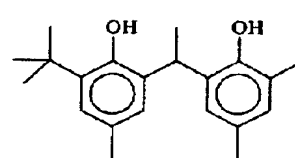
(R-13)



(R-14)



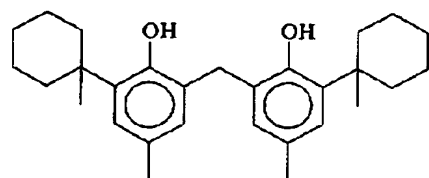
(R-15)



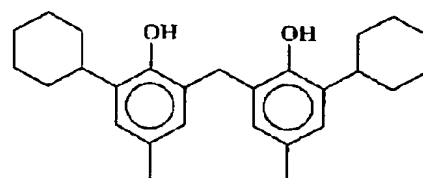
【0254】

【化 27】

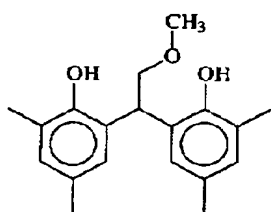
(R-16)



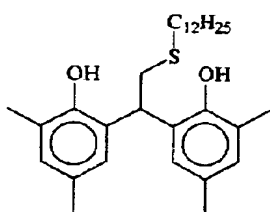
(R-17)



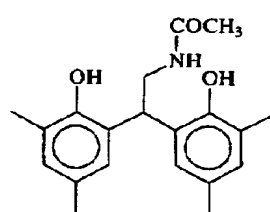
(R-18)



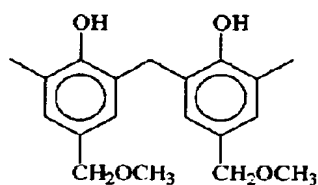
(R-19)



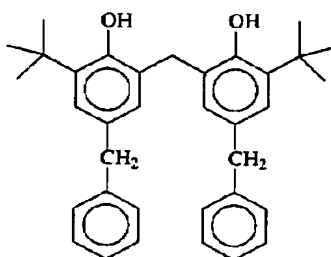
(R-20)



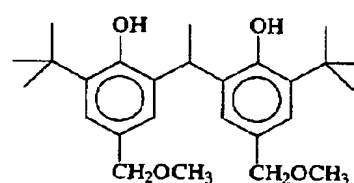
(R-21)



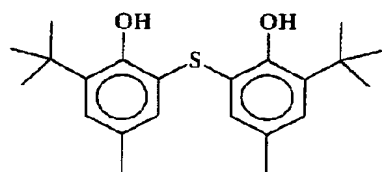
(R-22)



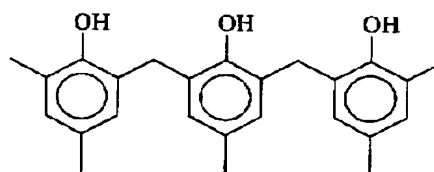
(R-23)



(R-24)



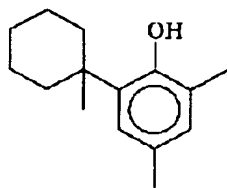
(R-25)



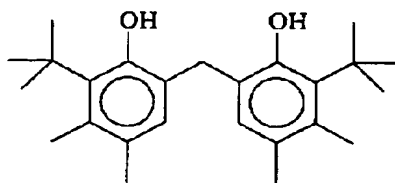
【0255】

【化 28】

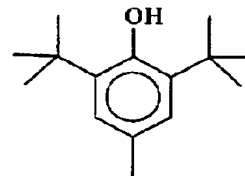
(R-26)



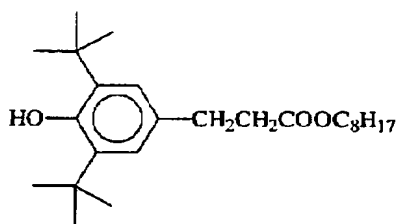
(R-27)



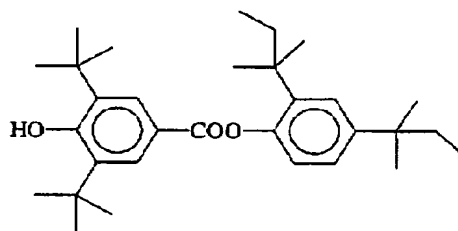
(R-28)



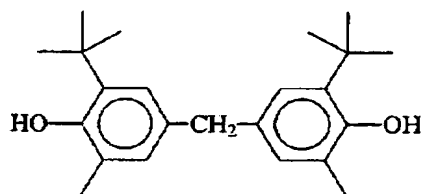
(R-29)



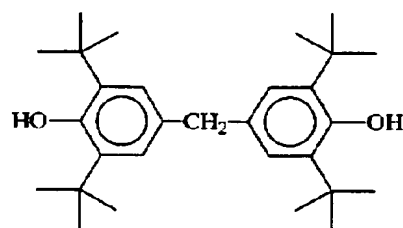
(R-30)



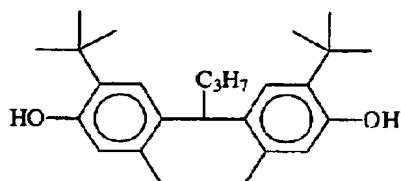
(R-31)



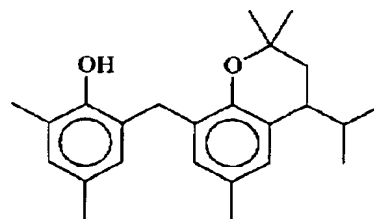
(R-32)



(R-33)



(R-34)



【0256】

特に (R-1) ~ (R-20) に示すような化合物であることが好ましい。

【0257】

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する

面の銀 1 モルに対しては 5 ～ 50 モル%含まれることが好ましく、10 ～ 40 モル%で含まれることがさらに好ましい。

【0258】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

【0259】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【0260】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0261】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0262】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $1\ \mu\text{m}$ の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

【0263】

2 - 4 . 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号や特開2000-330234号等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075号記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号や特開平11-15116号等に記載の一般式（I）、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

【0264】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

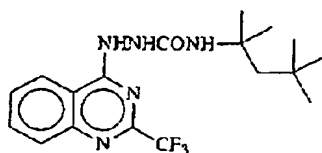
【0265】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

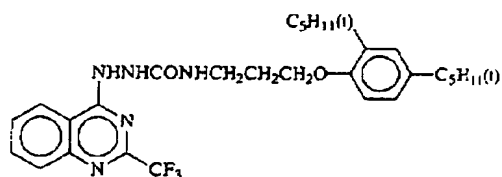
【0266】

【化 29】

(A-1)



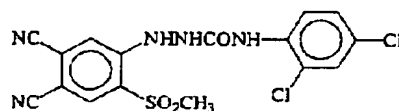
(A-2)



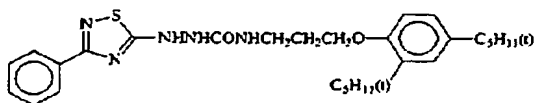
(A-3)



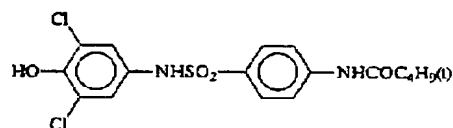
(A-4)



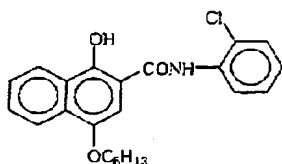
(A-5)



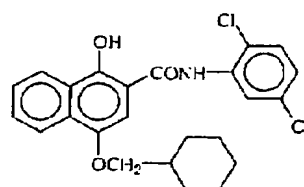
(A-6)



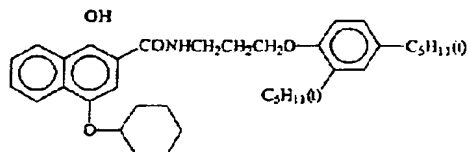
(A-7)



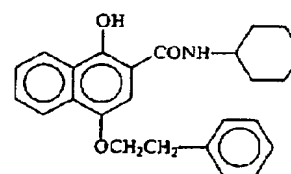
(A-8)



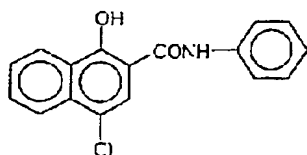
(A-9)



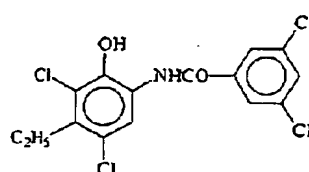
(A-10)



(A-11)



(A-12)



【0267】

2-5. 水素結合性化合物

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基（-OH）と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

【0268】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

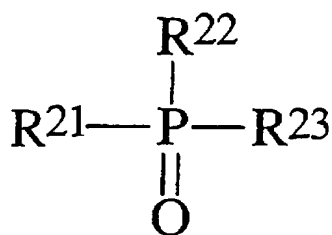
【0269】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

【0270】

一般式（D）

【化30】



【0271】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0272】

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基な

どがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

【0273】

R²¹ないしR²³のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

【0274】

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

【0275】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0276】

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0277】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0278】

R²¹ないしR²³としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオ

キシ基が好ましい。本発明の効果の点では R^{21} ないし R^{23} のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} ないし R^{23} が同一の基である場合が好ましい。

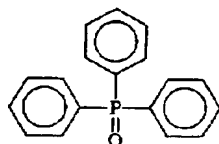
【 0 2 7 9 】

以下に本発明における一般式 (D) の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

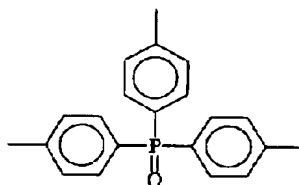
【 0 2 8 0 】

【化 3 1】

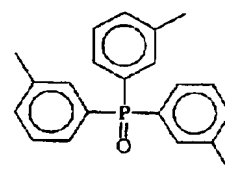
(D-1)



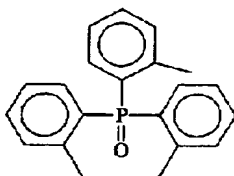
(D-2)



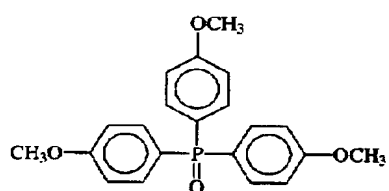
(D-3)



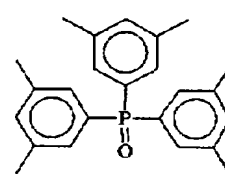
(D-4)



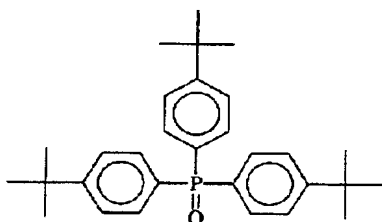
(D-5)



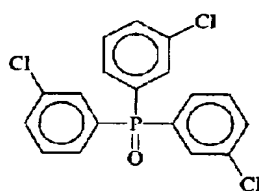
(D-6)



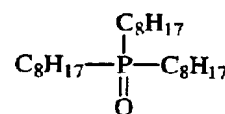
(D-7)



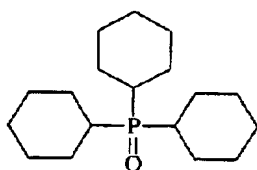
(D-8)



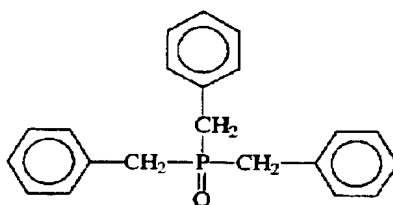
(D-9)



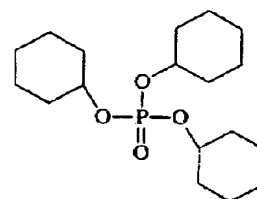
(D-10)



(D-11)



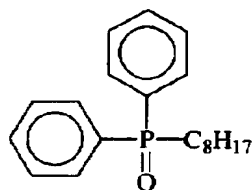
(D-12)



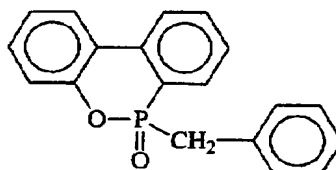
【0281】

【化 3 2】

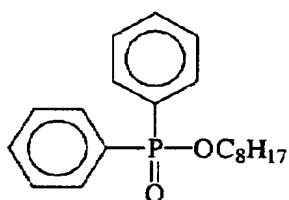
(D-13)



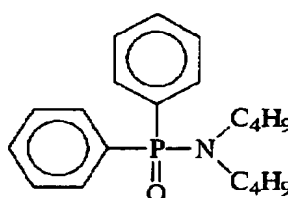
(D-14)



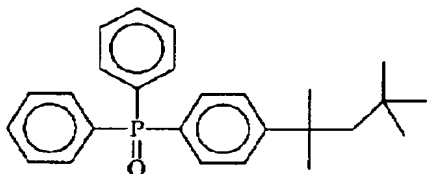
(D-15)



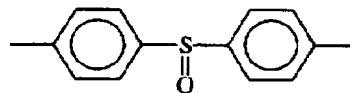
(D-16)



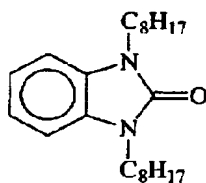
(D-17)



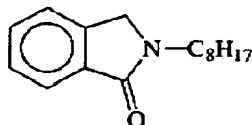
(D-18)



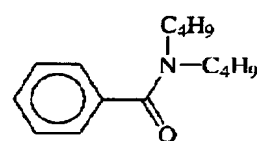
(D-19)



(D-20)



(D-21)



【0282】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のものがあげられる。

【0283】

本発明の水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結

合による錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (A) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

【0 2 8 4】

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

【0 2 8 5】

本発明の水素結合性化合物は還元剤に対して、1 ~ 2 0 0 モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1 0 ~ 1 5 0 モル%の範囲で、さらに好ましくは3 0 ~ 1 0 0 モル%の範囲である。

【0 2 8 6】

2 - 6 . バインダー

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【0 2 8 7】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は1 0 ℃以

上80℃以下であることが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【0288】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

【0289】

ここでは、ポリマーは*i* = 1 から *n* までの *n* 個のモノマー成分が共重合しているとする。X_{*i*}は*i* 番目のモノマーの重量分率 (Σ X_{*i*} = 1)、T_{*gi*}は*i* 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度) である。ただしΣは*i* = 1 から *n* までの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値 (T_{*gi*}) はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience、1989))の値を採用した。

【0290】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲に入ることが好ましい。

【0291】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒 (水溶媒) に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0292】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0293】

また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 W_1 と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量 W_0 を用いて以下のように表すことができる。

$$25^\circ\text{C}60\%\text{RHにおける平衡含水率} = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100 (\text{質量}\%)$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0294】

本発明のバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0295】

本発明のバインダーは水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0296】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリ

デン) 類、ポリ (オレフィン) 類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

【0 2 9 7】

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0、好ましくは1 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0 2 9 8】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【0 2 9 9】

- P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、T_g61℃)
P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、T_g59℃)
P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、T_g-17℃)
P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g17℃)
P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g24℃)
P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)
P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、T_g29℃)
P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)
P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)
P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)
P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)
P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)
P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000、T_g43℃)

P-14; -MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス (分子量33000、Tg47℃)

P-15; -St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性, Tg23℃)

P-16; -St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性, Tg20.5℃)

【0300】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート、EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

【0301】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635, 4718, 4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857 (以上日本ゼオン(株)製) など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650、611, 675, 850 (以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS (以上イーストマンケミカル製) など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40 (以上大日本インキ化学(株)製) など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C (以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507 (以上日本ゼオン(株)製) など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351, G576 (以上日本ゼオン(株)製) など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502, L513 (以上旭化成工業(株)製) など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120, SA100 (以上三井石油化学(株)製) などを挙げるができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0302】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~9

5:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0303】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8, 14, 15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx 416等が挙げられる。

【0304】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

【0305】

これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0306】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。

【0307】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

【0308】

本発明の画像形成層の全バインダー量は0.2~30 g/m²、より好ましくは1~15 g/m²の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0309】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は50質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは70質量%以上が良い。

【0310】

好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水100の他、水／メチルアルコール＝90／10、水／メチルアルコール＝70／30、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド＝80／15／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ＝85／10／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール＝85／10／5などがある（数値は質量%）。

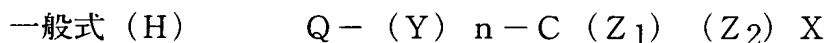
【0311】

2-7. かぶり防止剤

1) 有機ポリハロゲン化合物

本発明はカブリ防止剤として下記一般式（H）で表される化合物を含有するのが好ましい。

【0312】



【0313】

一般式（H）において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

【0314】

Qは好ましくはハメットの置換基定数 σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

【0315】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ σ_p 値

: 0.06)、塩素原子 (σp 値: 0.23)、臭素原子 (σp 値: 0.23)、ヨウ素原子 (σp 値: 0.18)、トリハロメチル基 (トリブロモメチル (σp 値: 0.29)、トリクロロメチル (σp 値: 0.33)、トリフルオロメチル (σp 値: 0.54))、シアノ基 (σp 値: 0.66)、ニトロ基 (σp 値: 0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基 (例えば、メタンスルホニル (σp 値: 0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基 (例えば、アセチル (σp 値: 0.50)、ベンゾイル (σp 値: 0.43))、アルキニル基 (例えば、 $C\equiv CH$ (σp 値: 0.23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル (σp 値: 0.45)、フェノキシカルボニル (σp 値: 0.44))、カルバモイル基 (σp 値: 0.36)、スルファモイル基 (σp 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

σp 値としては好ましくは 0.2 ~ 2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。

【0316】

電子求引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシ基、アルキルまたはアリールカルボニル基、およびアリールスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

【0317】

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0318】

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ま

しくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。

n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。

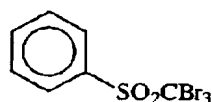
【0319】

以下に本発明の一般式 (H) の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

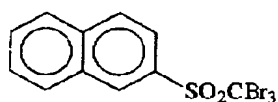
【0320】

【化 33】

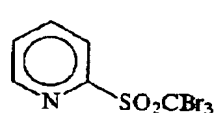
(H-1)



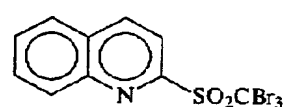
(H-2)



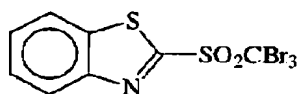
(H-3)



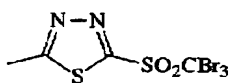
(H-4)



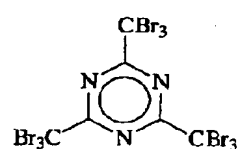
(H-5)



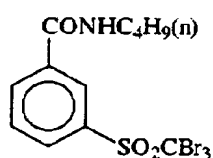
(H-6)



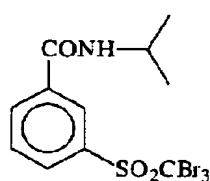
(H-7)



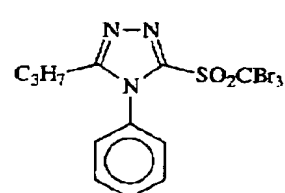
(H-8)



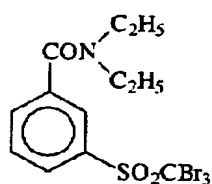
(H-9)



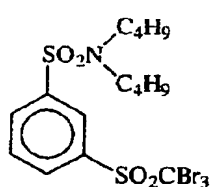
(H-10)



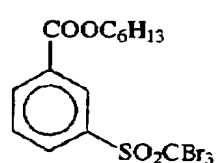
(H-11)



(H-12)



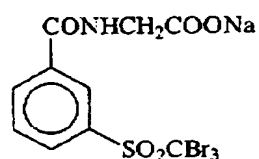
(H-13)



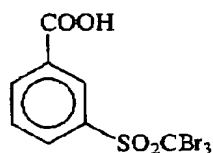
【0321】

【化 3 4】

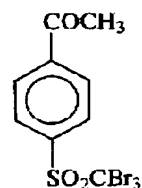
(H-14)



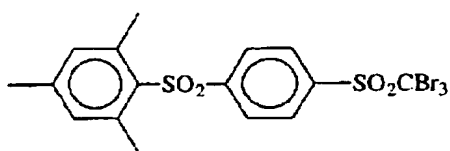
(H-15)



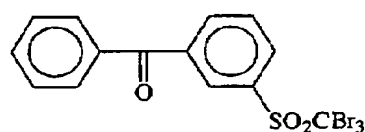
(H-16)



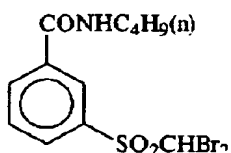
(H-17)



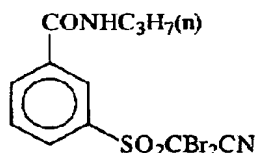
(H-18)



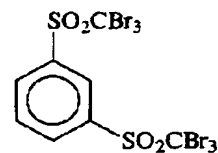
(H-19)



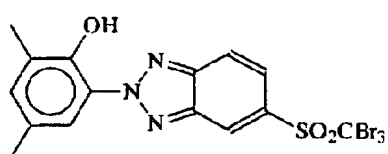
(H-20)



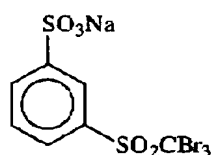
(H-21)



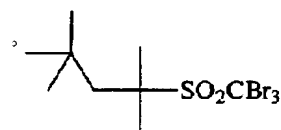
(H-22)



(H-23)



(H-24)



【0322】

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり、 10^{-4} ~0.8 モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~0.1 モルの範囲で、さらに好ましくは 5×10^{-3} ~0.05 モルの範囲で使用する事が好ましい。

特に、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合、十分なかぶり防止効果を得るためにはこの一般式 (H) の化合物の添加量は重要であ

り、 $5 \times 10^{-3} \sim 0.03$ モルの範囲で使用する事が最も好ましい。

【0323】

本発明において、一般式（H）で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

【0324】

一般式（H）で表される化合物の融点は 200°C 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 170°C 以下がよい。

【0325】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式（P）で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式（II）で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0326】

2) その他のかぶり防止剤

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀（II）塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式（S）で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式（III）で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0327】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。

【0328】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式（XI）で

表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【 0 3 2 9 】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

【 0 3 3 0 】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モル以上 2 モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上 0. 5 モル以下がさらに好ましい。

【 0 3 3 1 】

2 - 8. その他の添加剤

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067~0069、特開平10-186572号の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号0033~0052、欧州特許公開第0803764A1号の第 2 0 ページ第 3 6 ~ 5 6 行、特願平11-273670号等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【 0 3 3 2 】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 1 0 - 6 2 8 9 9 号の段落番号 0 0 5 4 ~ 0 0 5 5、欧州特許 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号の p. 2 1, 2 3 行 ~ 4 8 行、特開 2 0 0 0 - 3 5 6 3 1 7 号や特願 2

000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5，7-ジメトキシフタラジノンおよび2，3-ジヒドロ-1，4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5，7-ジメトキシフタラジン、および2，3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

【0333】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩1モル当たり0.01モル～0.3モルであり、さらに好ましくは0.02～0.2モル、特に好ましくは0.02～0.1モルである。この添加量は、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀乳剤で課題である現像促進にとって重要な要因であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

【0334】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

【0335】

4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されてい

る。

【0 3 3 6】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0 1 1 8、特開平1 1 - 2 2 3 8 9 8号公報段落番号0 1 3 6 ~ 0 1 9 3、特願平1 1 - 8 7 2 9 7号明細書の式(H)、式(1) ~ (3)、式(A)、(B)の化合物、特願平1 1 - 9 1 6 5 2号明細書記載の一般式(III) ~ (V)の化合物(具体的化合物：化2 1 ~ 化2 4)、硬調化促進剤については特開平1 1 - 6 5 0 2 1号公報段落番号0 1 0 2、特開平1 1 - 2 2 3 8 9 8号公報段落番号0 1 9 4 ~ 0 1 9 5に記載されている。

【0 3 3 7】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げるができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1 m²あたりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0. 1 ~ 5 0 0 m g / m²が好ましく、0. 5 ~ 1 0 0 m g / m²がより好ましい。

【0 3 3 8】

2 - 9. 塗布液の調製および塗布

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は 3 0℃以上 6 5℃以下がよく、さらに好ましい温度は 3 5℃以上 6 0℃未満、より好ましい温度は 3 5℃以上 5 5℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が 3 0℃以上 6 5℃以下で維持されることが好ましい。

【 0 3 3 9 】

2 - 1 0 . 層構成、その他の構成成分

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上 (支持体よりも遠い側) に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

【 0 3 4 0 】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) または (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) または (d) の層として感光材料に設けられる。

【 0 3 4 1 】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特願2000-171936号に記載されている。

【 0 3 4 2 】

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (P V A) を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン (例えば新田ゼラチン750) 、フタル化ゼラチン (例えば新田ゼラチン801) など使用することができる。

【 0 3 4 3 】

P V Aとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物の P V A - 1 0 5、部分けん化物の P V A - 2 0 5、P V

A-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。

【0344】

保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～4.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0345】

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0346】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

【0347】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

【0348】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0349】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長

で測定したときの光学濃度（吸光度）が 0.1 を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2 であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に 0.001～1 g/m² 程度である。

【0350】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を 0.1 以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0351】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を 3℃ 以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0352】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【0353】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で 300～450 nm に吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1 mg/m²～1 g/m² の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0354】

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。

マット剤は感光材料 1 m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400\text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300\text{ mg/m}^2$ である。

【0355】

また、乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が 30 秒以上 2000 秒以下が好ましく、特に 40 秒以上 1500 秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」および TAPPI 標準法 T479 により容易に求めることができる。

【0356】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が 1200 秒以下 10 秒以上が好ましく、800 秒以下 20 秒以上が好ましく、さらに好ましくは 500 秒以下 40 秒以上である。

【0357】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0358】

5) ポリマーラテックス

本発明の表面保護層やバック層にポリマーラテックスを添加することができる。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5 質量%）／エチルアクリレート（50 質量%）／メタクリル酸（16.5 質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5 質量%）／ブタジエン（47.5 質量%）／イタコン酸（5 質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9

質量%) / 2-エチルヘキシルアクリレート (25.4 質量%) / スチレン (8.6 質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (5.1 質量%) / アクリル酸 (2.0 質量%) コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート (64.0 質量%) / スチレン (9.0 質量%) / ブチルアクリレート (20.0 質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (5.0 質量%) / アクリル酸 (2.0 質量%) コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

【0359】

ポリマーラテックスは、表面保護層、あるいはバック層の全バインダー（水溶性ポリマーおよびラテックスポリマーを含む）の10質量%～90質量%用いるのが好ましく、特に20質量%～80質量%が好ましい。

【0360】

6) 膜面 pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 7.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6.6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい pH 範囲は 4～6.2 の範囲である。

【0361】

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

【0362】

7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としては T.H. James 著 "THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION" (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 87 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキ

シー s - トリアジンナトリウム塩、N, N - エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）、N, N - プロピレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）の他、同書 7 8 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4, 281, 060 号、特開平 6 - 20819 3 号などのポリイソシアネート類、米国特許 4, 791, 042 号などのエポキシ化合物類、特開昭 62 - 89048 号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【 0 3 6 3 】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 1 8 0 分前から直前、好ましくは 6 0 分前から 1 0 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【 0 3 6 4 】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow 著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989 年）の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 3 6 5 】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平 11 - 65021 号段落番号 0132 に記載されている。

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平 10 - 197985 号、特開 2000 - 19680 号、特開 2000 - 214554 号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平 9 - 281636 号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願 2000 - 206 560 号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

【 0 3 6 6 】

9) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護

層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【 0 3 6 7 】

1 0) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【 0 3 6 8 】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。

具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

【 0 3 6 9 】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のステレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

【 0 3 7 0 】

1 1) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【 0 3 7 1 】

1 2) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的に

は、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

【0372】

スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0373】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0374】

13) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、 25°C で $50\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。水分透過

率は、 $10 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

【0 3 7 5】

1 4) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【0 3 7 6】

1 5) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0377】

3. 画像形成方法

3-1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

【0378】

特に最高濃度 (D_{max}) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$ である。より好ましくは $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ であり、最も好ましくは $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ である。

【0379】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー (Ar^+ , He-Ne , He-Cd)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の He-Ne レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の Ar^+ , He-Ne , He-Cd レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されてい

る。レーザー光のピーク波長は、青色の300nm～500nm、好ましくは400nm～500nm、赤～近赤外の600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。

【0380】

レーザー光は、高周波重量などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0381】

3-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。

現像時間としては1～60秒が好ましく、5～30秒がさらに好ましく、5～20秒が特に好ましい。

【0382】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

【0383】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0384】

3-3. システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージャーとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLやDRYP IX 7000を挙げることができる。該システムは、F u j i M e d i c a l R e v i e w N o . 8 , p a g e 3 9 ~ 5 5 に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、D I C O M 規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカル（株）が提案した「A D n e t w o r k」の中のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0385】

4. 本発明の用途

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0386】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0387】

実施例 1.

1. ハロゲン化銀乳剤

1-1. ハロゲン化銀乳剤の調製

（乳剤 A の調製）

これは比較乳剤である。

蒸留水 1420 ml にフタル化ゼラチン 36.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、50℃に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 195.6 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 21.8 g を蒸留水にて容量 218 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 10 分間かけて全量添加した。

【0388】

さらに、5 分後に硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60 g を蒸留水にて容量 600 ml に希釈した溶液

Dを、溶液Cは一定流量で120分間かけて全量添加し、溶液Dは銀電位を+220mVに維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、硝酸銀水溶液を添加してpAg5のハロゲン化銀分散物を作成した。調製できた乳剤Aのハロゲン化銀粒子は平均球相当径が $0.041 \mu\text{m}$ で球相当径の変動係数が22%の沃化銀粒子であった。

【0389】

(乳剤B-1、C-1、D-1、E-1の調製)

これも比較乳剤である。

乳剤Aと同様にして調製した乳剤を粒子形成完了後に小分けして、40℃にて硫黄増感剤チオ硫酸ナトリウムを1mmol/mol銀(乳剤B-1)、セレン増感剤ジフェニルーペンタフルオロフェニルフォスフィンセレニドを0.5mmol/mol銀(乳剤C-1)、テルル増感剤ビス(N-フェニルーN-メチルカルバモイルテルリド)を0.5mmol/mol銀(乳剤D-1)、および硫黄増感剤チオ硫酸ナトリウムを1mmol/mol銀と塩化金酸0.26mmol/mol銀(乳剤E-1)をそれぞれ添加して55℃にて90分間熟成し、ハロゲン化銀乳剤B-1からE-1を得た。

【0390】

(乳剤B-2の調製)

これは本願による乳剤である。

乳剤Aと同様にして、ただし溶液Cと溶液Dを添加する1分前に硫黄増感剤チオ硫酸ナトリウム1mmol/mol銀を添加して乳剤B-2を得た。

【0391】

(乳剤C-2の調製)

これは本願による乳剤である。

乳剤 A と同様にして、ただし溶液 C と溶液 D を添加する 1 分前にセレン増感剤ジフェニルーペンタフルオロフェニルフォスフィンセレニド 0.5 mmol/mol の銀を添加して乳剤 C-2 を得た。

【0392】

(乳剤 D-2 の調製)

これは本願による乳剤である。

乳剤 A と同様にして、ただし溶液 C と溶液 D を添加する 1 分前にテルル増感剤ビス (N-フェニルー N-メチルカルバモイルテルリド) 0.5 mmol/mol の銀を添加して乳剤 D-2 を得た。

【0393】

(乳剤 E-2 の調製)

これは本願による乳剤である。

乳剤 A と同様にして、ただし溶液 C と溶液 D を添加する 1 分前に硫黄増感剤チオ硫酸ナトリウム 1 mmol/mol の銀と塩化金酸 0.26 mmol/mol の銀を添加して乳剤 E-2 を得た。

【0394】

乳剤 B-2 から乳剤 E-2 は乳剤 A と同じ粒子サイズであった。

【0395】

1-2. 塗布試料の作成

上記で得られた比較の乳剤および本願の各乳剤の pAg をすべて 5.0、 pH を 5.9 に調製した後、4-ヒドロキシー 6-メチルー 1,3,3a、7-テトラザインデンと 1-フェニルー 5-メルカプトテトラゾール (安定剤とかぶり防止剤)、さらにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (塗布助剤)、1,2-ビス (ビニルスルホニルアセチルアミノ) エタン (硬膜剤)、フェノキシエタノール (防腐剤) を加えて、ゼラチン保護層とともにトリアセチルセルロースフィルム支持体上に同時押し出し法で塗布し試料 1 から 9 を得た。

【0396】

1-3. 露光と現像

これらの試料を塗布後直ぐに光楔下でキセノン光源を用いて露光（1／1000秒間）したあと、下記現像液をもちいて38℃で20分間現像し、通常の停止、定着を行った。処理済みの試料を濃度測定し、かぶり+1.0の光学濃度を得るのに必要な露光量の逆数で感度を表し、試料1の感度を100とし表1の結果を得た。

【0397】

現像液処方

重亜硫酸ナトリウム	5 g
ピロガロール	10 g
亜硫酸ナトリウム	25 g
炭酸ナトリウム1水塩	50 g
KI	0.1 g
10%ホルマリン液	25 cc
水を加えて	1 Lに

【0398】

【表1】

試料No.	乳剤No.	カブリ	相対感度	備考
1	A	0.03	100	比較例
2	B-1	0.03	329	比較例
3	B-2	0.03	309	本発明
4	C-1	0.12	402	比較例
5	C-2	0.05	364	本発明
6	D-1	0.03	516	比較例
7	D-2	0.03	480	本発明
8	E-1	0.03	382	比較例
9	E-2	0.03	368	本発明

【0399】

薄いKCN水溶液にハロゲン化銀を浸漬すると、粒子表面に形成された金増感中心の金イオンは殆ど流出し、一方ハロゲン化銀の粒子内部に取り込まれた金イオンは流失しないことが分かっている。そこで、塗布試料8と9をKCNを400mg/l含む水溶液に20℃で10分間浸漬したあと、原子吸光法で金量を測

定したところ、試料 8 は塗布した金量の 6 % しか残留せず殆どが流失したが、試料 9 は塗布した金量の 82 % が残留しておりかなりの金増感剤がたしかに粒子内部に取り込まれていた。また上記の液体现像液は現像時にあまり粒子を溶解しないので、ほぼ粒子表面の感度を見ていることが分かっている。

【0400】

表 1 より明らかなように、沃化銀粒子形成終了後に硫黄、セレンやテルル増感などのカルコゲン増感や金増感を施す場合に比べて、沃化銀の粒子形成中にカルコゲン増感や金増感を施すと、わずかに感度が低くなるものの予想外に高い表面感度が得られた。またかぶりは低くなった。従来から良く知られているように、臭化銀乳剤粒子においては粒子形成時にカルコゲン増感や金増感を施すと、粒子表面の感度は著しく低下することが分かっており、これからは全く予想できないことであった。

【0401】

2. 熱現像感光材料

2-1. 熱現像感光材料の作成

実施例 1 で調製したハロゲン化銀乳剤を用いて、下記の手順で熱現像感光材料を作成した。

【0402】

[1] PET 支持体の作製

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 IV=0.66 (フェノール/テトラクロロエタン=6/4 (重量比) 中 25℃ で測定) の PET を得た。これをペレット化した後 130℃ で 4 時間乾燥し、300℃ で溶融後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が 175 μ m になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0403】

これを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 4.5 倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃ であった。この後、240℃ で 20 秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に 4% 緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm² で巻き取り

、厚み175 μ mのロールを得た。

【0 4 0 4】

(表面コロナ放電処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ放電処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV \cdot A \cdot 分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0 4 0 5】

(下塗り)

1) 下塗層塗布液の作成

処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-520(30質量%溶液)	59 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4 g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4 μ m)	0.91g
蒸留水	935ml

【0 4 0 6】

処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32) 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ -S-トリアジンナトリウム塩 8 質量%水溶液	158 g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1 質量%水溶液	20g
蒸留水	10ml
	854ml

【0 4 0 7】

処方③ (バック面側第2層用)

SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1質量比、平均粒径0.038 μ m、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g

信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI 社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0408】

2) 下塗り

上記厚さ175 μm の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウエット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウエット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウエット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0409】

[2] バック層

(バック面塗布液の調製)

【0410】

1) ハレーション防止層塗布液

ゼラチン60g、ポリアクリルアミド24.5g、1mol/lの水酸化ナトリウム2.2g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8 μm 、粒径標準偏差0.4)2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.3g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸/エチルアクリレート共重合ラテックス(共重合比5/95)8.3gを混合し、水にて全体を818mlとし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0411】

2) バック面保護層塗布液

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、1mol/lの苛性6.8g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.27g、フッ素系界面活性剤（F-1）2%水溶液を5.4m、アクリル酸／エチルアクリレート共重合体（共重合重量比5／95）6.0g、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.0gを混合し、水で1000mlとしてバック面保護層塗布液とした。

【0412】

（バック層の塗布）

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が0.88g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.2g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0413】

〔3〕画像形成層、中間層、および表面保護層

〔3-1〕塗布用材料の準備

1) 塗布液用ハロゲン化銀乳剤の調製

上記ハロゲン化銀乳剤を各々溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル、さらに乳剤1kgあたり0.34gとなるように1-（3-メチルウレイド）-5-メルカプトテトラゾールを添加した。

【0414】

ついで吸着基と還元基を有する化合物（19）をそれぞれハロゲン化銀1モルあたり 1.5×10^{-3} モルになる量を添加した。

【0415】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

＜再結晶ベヘン酸の調製＞

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）100Kgを、1200Kgのイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、10μmのフィルターで濾過した後、30℃まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃/時間

にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100Kgのイソプルピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸含有率は96モル%、それ以外にリグノセリン酸が2モル%、アラキジン酸が2モル%、エルカ酸0.001モル%含まれていた。

＜脂肪酸銀分散物の調製＞

再結晶ベヘン酸88Kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、*t*-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの *t*-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0 4 1 6】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0 4 1 7】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a,b,cは本文の規定)

【0418】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0419】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1150\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 18°C の分散温度に設定した。

【0420】

3) 還元剤分散物の調製

<還元剤-1分散物の調製>

還元剤-1（2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス(株)製)にて3時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を 60°C で5時間加熱処理し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0421】

＜還元剤－2分散物の調製＞

還元剤－2（6,6'-ジ-*t*-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加熱処理し、還元剤－2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.50 μ m、最大粒子径1.6 μ m以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0422】

4) 水素結合性化合物－1分散物の調製

水素結合性化合物－1（トリ（4-*t*-ブチルフェニル）ホスフィンオキシド）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス(株)製)にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物－1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.45 μ m、最大粒子径1.3 μ m以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0423】

5) 現像促進剤分散物、色調調整剤分散物の調製

＜現像促進剤－1分散物の調製＞

現像促進剤－１を10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量％水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量％になるように調製し、現像促進剤－１分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0424】

<現像促進剤－２および色調調整剤－１の固体分散物>

現像促進剤－２および色調調整剤－１の固体分散物についても現像促進剤－１と同様の方法により分散し、それぞれ20質量％、15質量％の分散液を得た。

【0425】

6) ポリハロゲン化合物分散物の調製

<有機ポリハロゲン化合物－１分散物の調製>

有機ポリハロゲン化合物－１（トリブロモメタンスルホンルベンゼン）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポバールMP203）の20質量％水溶液10Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量％水溶液0.4Kgと、水14Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量％になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物－１分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0426】

<有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製>

有機ポリハロゲン化合物-2 (N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホン
ベンゾアミド) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203
) の10質量%水溶液20Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム
の20質量%水溶液0.4Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリ
ーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填し
た横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベ
ンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の
濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、
有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分
散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径
 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ の
ポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した
。

【0427】

7) フタラジン化合物-1溶液の調製

8Kgのクラレ (株) 製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、
次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15
Kgとフタラジン化合物-1 (6-イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.2
8Kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0428】

8) メルカプト化合物の調製

<メルカプト化合物-1水溶液の調製>

メルカプト化合物-1 (1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラ
ゾール) 20gを水980gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0429】

9) 顔料-1分散物の調製

《顔料-1分散物の調製》

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良

く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4 G サンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し、水を加えて顔料の濃度が5質量%になるように調製して顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0 4 3 0】

1 0) S B R ラテックス液の調製

S B R ラテックスは以下により調整した。

ガスモノマー反応装置（耐圧硝子工業（株）製 T A S - 2 J 型）の重合釜に、蒸留水 2 8 7 g、界面活性剤（パイオニン A - 4 3 - S（竹本油脂（株）製）：固形分 4 8. 5 質量%） 7. 7 3 g、1 m o l / リットル N a O H 1 4. 0 6 m l、エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム塩 0. 1 5 g、スチレン 2 5 5 g、アクリル酸 1 1. 2 5 g、t e r t - ドデシルメルカプタン 3. 0 g を入れ、反応容器を密閉し攪拌速度 2 0 0 r p m で攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1, 3 - ブタジエン 1 0 8. 7 5 g を圧入して内温 6 0 ℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム 1. 8 7 5 g を水 5 0 m l に溶解した液を添加し、そのまま 5 時間攪拌した。さらに 9 0 ℃に昇温して 3 時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1 m o l / リットルの N a O H と N H₄O H を用いて N a⁺イオン：N H₄⁺イオン = 1 : 5. 3（モル比）になるように添加処理し、p H 8. 4 に調整した。その後、孔径 1. 0 μ m のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、S B R ラテックスを 7 7 4. 7 g 得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度 3 p p m であった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、1 4 5 p p m であった。

【0 4 3 1】

上記ラテックスは平均粒径 9 0 n m、T g = 1 7 ℃、固形分濃度 4 4 質量%、2 5 ℃ 6 0 % R H における平衡含水率 0. 6 質量%、イオン伝導度 4. 8 0 m S / c m（イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計 C M - 3 0 S 使用し、ラテックス原液（4 4 質量%）を 2 5 ℃にて測定）、p H 8. 4 であった。

【0 4 3 2】

[3-2] 塗布液の調製

1) 画像形成層塗布液-1の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水276mlに顔料-1分散物、有機ポリハロゲン化合物-1分散物、有機ポリハロゲン化合物-2分散物、フタラジン化合物-1溶液、SBRラテックス(Tg: 17℃)液、還元剤-1分散物、還元剤-2分散物、水素結合性化合物-1分散物、現像促進剤-1分散物、現像促進剤-2分散物、色調調整剤-1分散物、メルカプト化合物-1水溶液、メルカプト化合物-2水溶液を順次添加し、塗布直前に上記の塗布液用ハロゲン化銀乳剤を添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

これらの混合比率は、後述の各素材の塗布量になるように調整した。

【0 4 3 3】

2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料-1分散物272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19質量%液4200mlにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、9.1ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で5.8[mPa・s]であった。

【0 4 3 4】

3) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19.0質量%液112g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を30ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、

フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で20[mPa・s]であった。

【0435】

4) 表面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1)の2質量%溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤(F-2)の2質量%水溶液を5.4ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層第2層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で19[mPa・s]であった。

【0436】

[3-3] 塗布試料の作製

バック面とは反対の面に、下塗り面から画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、画像形成層と中間層は31℃に、表面保護層第1層は36℃に、表面保護層第2層は37℃に温度調整した。

【0437】

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m²) は以下の通りである。

ベヘン酸銀	5. 2 7
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物－1	0. 0 9
ポリハロゲン化合物－2	0. 1 4
フタラジン化合物－1	0. 1 8
S B R ラテックス	9. 4 3
還元剤－1	0. 5 5
還元剤－2	0. 2 2
水素結合性化合物－1	0. 2 8
現像促進剤－1	0. 0 2 5
現像促進剤－2	0. 0 2 0
色調調整剤－1	0. 0 0 8
メルカプト化合物－1	0. 0 0 6
ハロゲン化銀 (A g として)	0. 0 4 6

【 0 4 3 8 】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

支持体は塗布前にイオン風にて除電し、塗布はスピード160m/minで行った。塗布乾燥条件は各試料に対して以下の範囲で調整し、もっとも安定した面状が得られる条件に設定した。

【 0 4 3 9 】

コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mm。

減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却。

無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿。

【 0 4 4 0 】

引き続き、膜面を70～90℃になるように加熱し、加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【0441】

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で画像形成層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、画像形成層側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

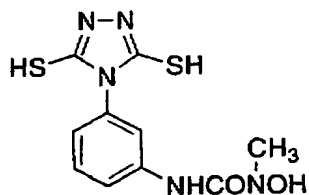
【0442】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

【0443】

【化35】

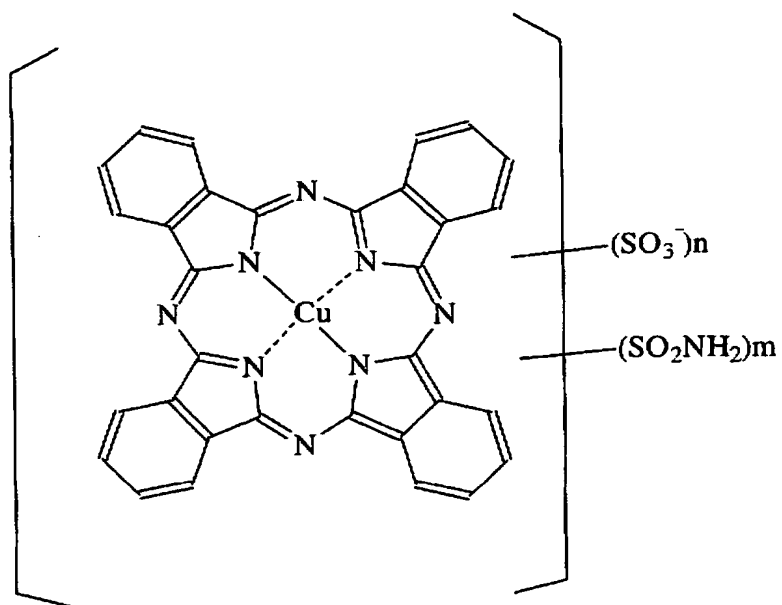
吸着基と還元基を有する化合物 (19)



【0444】

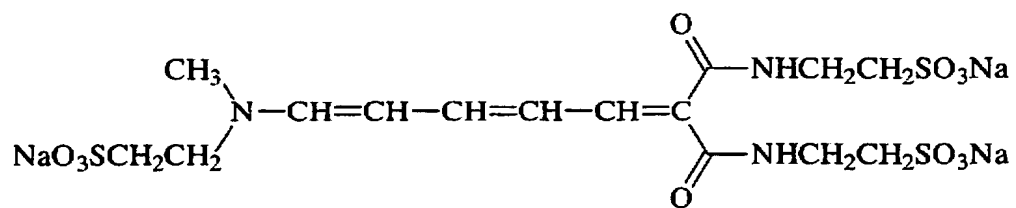
【化 3 6】

青色染料化合物 - 1



$n = 1 \sim 3$
 $m = 1 \sim 3$

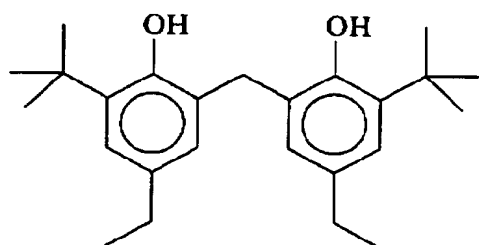
黄色染料化合物 - 1



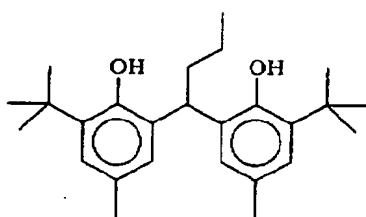
【 0 4 4 5 】

【化 3 7】

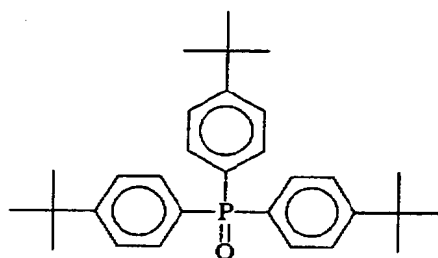
(還元剤 - 1)



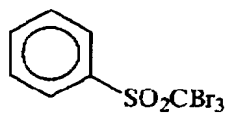
(還元剤 - 2)



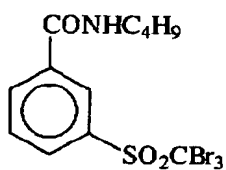
(水素結合性化合物 - 1)



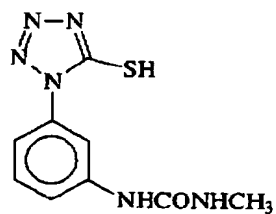
(ポリハロゲン化合物 - 1)



(ポリハロゲン化合物 - 2)



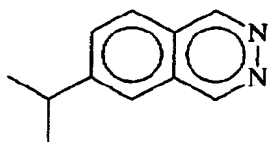
(メルカプト化合物 - 1)



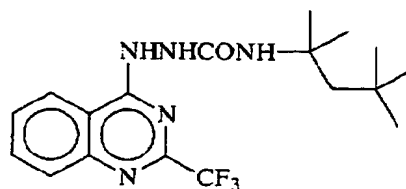
【0 4 4 6】

【化 3 8】

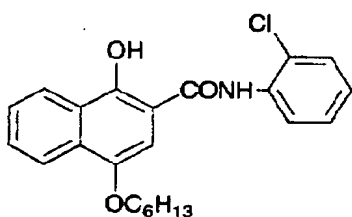
(フタラジン化合物-1)



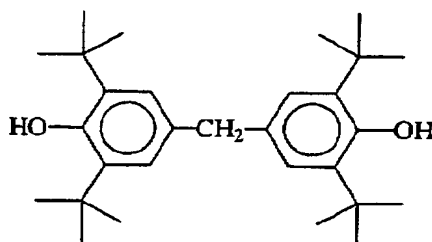
(現像促進剤-1)



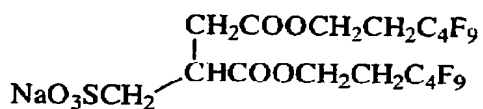
(現像促進剤-2)



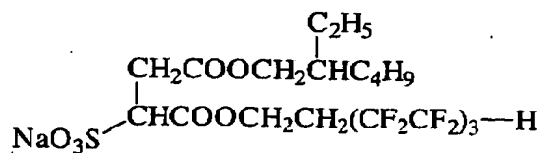
(色調調整剤-1)



(F-1)



(F-2)



【0 4 4 7】

[3-4] 写真性能の評価

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10 μ m/PE 12 μ m/アルミ箔9 μ m/Ny 15 μ m/カーボン3質量%を含むポリエチレン50 μ m

酸素透過率: 0.02ml/atm \cdot m² \cdot 25℃ \cdot day、水分透過率: 0.10g/atm \cdot m² \cdot 25℃ \cdot day

【0 4 4 8】

試料は富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lの露光部に半導体レーザー光源として日亜化学工業のNLHV3000E半導体レーザーを実装し、ビーム径を $100\mu\text{m}$ に絞った。レーザー光の感光材料面での照度を0および $1\text{mW}/\text{mm}^2 \sim 1000\text{mW}/\text{mm}^2$ の間で変化させて 10^{-6} 秒で露光を行った。レーザー光の発振波長は 405nm であった。熱現像は4枚のパネルヒーターを $112^\circ\text{C} - 118^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ に設定し、搬送速度を速めて合計14秒になるように現像した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

【0449】

得られた画像を濃度測定して露光量にたいする濃度の特性曲線を作成した。感度はかぶり+2.0の濃度が得られる露光量の逆数を感度とし、試料10の感度を100として相対値で表し、表2の結果を得た。

【0450】

【表2】

試料No.	乳剤No.	カブリ	相対感度	備考
10	A	0.05	100	比較例
11	B-1	0.05	112	比較例
12	B-2	0.05	126	本発明
13	C-1	0.09	120	比較例
14	C-2	0.06	141	本発明
15	D-1	0.05	142	比較例
16	D-2	0.05	162	本発明
17	E-1	0.48	118	比較例
18	E-2	0.12	142	本発明

【0451】

表2の結果より、粒子形成終了後にカルコゲン増感や金増感を施す場合に比べて、粒子形成時にカルコゲン増感や金増感する場合の方がより高感度で低かぶりとなった。これは実施例1の結果である表1からは予想外の結果であり、粒子形成時のカルコゲン増感や金増感が熱現像感光材料では特に好ましいことが分かった。

【0452】

実施例2.

実施例 1 の乳剤 E-1 と E-2 で溶液 D をヨウ化カリウム 54 g と臭化カリウム 2.3 g に変更した以外は全く同様にして、乳剤 F-1 と F-2 を調製した。得られた臭沃化銀乳剤の粒子サイズは $0.043 \mu\text{m}$ であった。実施例 2 での吸着基と還元基を持つ化合物 (19) の代わりに、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物 (20) をハロゲン化銀 1 モルあたり 1.5×10^{-3} モル添加して、以下実施例 1 の熱現像感光材料と同様にして、試料 19 の感度を 100 として表 3 の結果を得た。

【0453】

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物 20

【化 39】



【0454】

【表 3】

試料No.	乳剤No.	カブリ	相対感度	備考
19	F-1	0.56	100	比較例
20	F-2	0.14	126	本発明

【0455】

表 3 から明らかなように、臭沃化銀乳剤においても粒子形成時に金硫黄増感する方が高感度で低かぶりと好ましい結果となった。

【0456】

【発明の効果】

本発明によれば、沃化銀含量が高く高感度のハロゲン化銀写真乳剤が提供され、また、高感度の優れた性能を持つ熱現像感光材料が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】 本発明は沃化銀含量の高いハロゲン化銀写真乳剤を提供するものであり、更に高感度の優れた性能を持つ熱現像感光材料を提供するものである。

【解決手段】 4 1 モル%以上 1 0 0 モル%以下の沃化銀を含有し、粒子形成中にカルコゲン増感もしくは金増感の少なくとも一つが施されていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤、および、支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀が前記のハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 3 3 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社